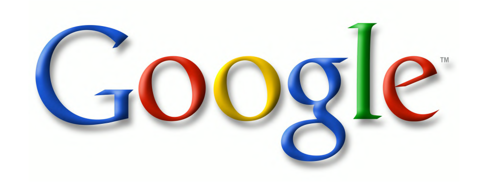


ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXIII.

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY ET Cie,
PLACE SORBONNE, N° 2.

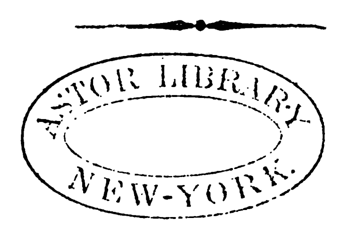
ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME SOIXANTE-TROISIÈME.



PARIS,
CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,
RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1836.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Notice sur les Caves de Roquefort;

PAR MARCEL DE SERRES.

Les fromages de Roquefort (Aveyron) ont acquis depuis long-temps une grande célébrité; cette célébrité remonte même à une assez haute antiquité, car Pline le naturaliste, qui écrivait vers le milieu du premier siècle de notre ère, en parle et nous fait de leur bonté le plus pompeux éloge (1). Aussi donnent-ils lieu à un com-

(1) Le passage de Pline est ainsi conçu : *Laus caseo Romæ, ubi omnium gentium bona cominùs judicantur è provinciâ Nemausensi, præcipuè Lesuræ Gabalîcique pagi.* Ce passage a été traduit par Poinsinet de Sivry de la manière suivante : « A Rome, ce rendez-« vous des productions de tous les pays du monde, et où, par con-« séquent, on peut comparer de près leur qualité, on estime princi-« palement entre les fromages qui viennent des provinces romaines, « et particulièrement de celle de Nismes, tant celui du mont de Lo-

merce aussi étendu que lucratif, et l'on évalue à plus d'un million la somme que leur vente laisse annuellement dans le pays.

Ce n'est point sur la fabrication des fromages que nous appellerons l'attention des physiciens, nous la fixerons seulement sur les particularités que présentent les caves où on les prépare. Pour bien faire saisir les phénomènes qui s'y passent, on nous permettra d'entrer dans quelques détails nécessaires à leur explication.

Dans la partie sud-est du département de l'Aveyron entre les vallées de l'Ergue et du Tarn, s'étend sur une longueur de huit à neuf lieues et une largeur de quatre à cinq, le Causse du Larzac, le plus vaste et peut-être le plus élevé des plateaux calcaires secondaires de l'Aveyron.

Sur le revers nord-ouest de ce plateau, sont situées les caves ou grottes dans lesquelles on prépare les fromages de Roquefort, principales sources de la prospérité de cette contrée. On pique singulièrement la curiosité de l'observateur qui les visite en lui apprenant que le même lait de brebis et de chèvre, qui donne ces

---

« zère au Gévaudan, que du pays voisin. » (*Histoire naturelle de Pline*, t. IV, ch. 42, p. 438, Paris, 1772.) A cet égard, Chaptal observe que comme les fromages de Roquefort sont, depuis long-temps, bien plus recherchés que ceux de la Lozère, il est probable que le naturaliste de Rome a confondu les seconds avec les premiers.

D'un autre côté, si les fromages jetés autrefois dans le lac du mont Hélanus par les paysans du Gévaudan alors idolâtres, étaient de Roquefort, ainsi que le présume Marcorelle, l'opinion de Chaptal serait tout-à-fait fondée, car cette cérémonie se rapporte aux premiers siècles de l'ère chrétienne. Elle ne fut en effet abolie par saint Hilaire, évêque de Mende, que vers l'an 550.

fromages si prisés par les gourmets, transporté ailleurs, n'en produit plus de pareils. Il y a plus encore; d'après les habitans, ce serait dans une seule rue du village que l'on préparerait ces excellens fromages qui parmi tous leurs avantages ont celui de se conserver, les caves où ils sont préparés arrêtant, par suite de la basse température qui y règne à peu près constamment, les effets de la putréfaction.

Ces faits paraissent si extraordinaires, que l'on est porté à les croire exagérés ; ce n'est aussi qu'après s'être assuré de leur exactitude, qu'on cherche à les concevoir et à les expliquer. Notre premier examen se dirigea donc sur la position du village de Roquefort et particulièrement sur celle de la rue des caves.

Ce village est situé vers la partie supérieure d'une montagne calcaire élevée d'environ 550 mètres au dessus de la vallée dans laquelle coule le Cernon. Il n'est distant du sommet de la montagne contre laquelle il est adossé que de 150 mètres. La direction la plus générale de cette montagne se trouve de l'est à l'ouest, tandis que celle de deux petits rameaux parallèles qui s'en détachent et forment en quelque sorte les barrières naturelles des caves de la fameuse rue, est du sud au nord. Enfin, vers l'extrémité méridionale de cette rue, au dessus de son niveau, s'élève un immense rocher isolé d'une hauteur d'envion 100 mètres, lequel sépare et partage à l'ouest les premières caves dites *Delmas*, réputées dans le pays pour être celles qui donnent les meilleurs fromages.

C'est entre ces deux rameaux parallèles qu'ont été construites les caves de Roquefort, du moins celles de cette rue privilégiée qui donne les fromages les plus es-

timés. Cette position rend du reste cette rue exposée à des courans d'air presque continuels, courans d'air froid qui vous pénètrent et vous glacent, même en été.

Mais à quoi tiennent de pareils effets? En cherchant la solution de ce singulier problème, il nous a paru qu'il dépendait d'une infinité de circonstances, parmi lesquelles on doit comprendre le courant d'air continuel qui, de la partie supérieure de la montagne, s'engouffre entre les deux rameaux parallèles que bordent à l'est et à l'ouest la rue des Caves, courant dont la température paraît constamment au dessous de celle des couches d'air inférieures. En effet, l'air apporté par ce courant, d'autant plus violent que le vent vient du sud, a généralement une température assez basse, puisqu'il dérive du plateau élevé du Larzac, dont la température est constamment inférieure à celle de l'air qui repose sur le village de Roquefort. Par suite de sa plus grande densité, l'air apporté par le courant supérieur tend à se précipiter vers les couches inférieures, constamment échauffées par le contact des couches terrestres (1). Ces effets sont aussi à peu près constans, et ils ont lieu d'une manière d'autant plus marquée, que la différence entre la température des

---

(1) On pourrait cependant remarquer que si l'air du Larzac est constamment plus froid que les couches d'air inférieures qui reposent sur le village de Roquefort, il est aussi plus raréfié, et que dès lors il doit plutôt tendre à s'élever qu'à descendre. Il devrait en être ainsi si sa densité n'était pas plus grande par l'abaissement de sa température que ne l'est sa raréfaction, suite de l'élévation de la montagne sur laquelle il repose. Aussi le courant supérieur se précipite-t-il constamment vers le village de Roquefort, surtout dans la fameuse rue, par suite des circonstances que nous avons indiquées.

couches d'air est plus considérable, comme cela arrive particulièrement en été ; cette cause n'est pas sans doute sans quelque influence sur toutes celles qui contribuent à maintenir constamment basse la température des caves de la fameuse rue.

Cette cause, toute puissante qu'on doive la supposer, paraît cependant bien faible pour produire la température extrêmement basse qui constamment règne dans les caves à fromage ; il faut donc en chercher une autre pour se rendre raison de ce phénomène. En examinant avec attention l'intérieur des caves de la fameuse rue, on remarque que les rochers contre lesquels elles sont situées offrent de nombreuses fissures ou fentes, desquelles s'échappent des courans d'air froid, courans assez forts pour éteindre d'une manière instantanée un flambeau allumé placé vers leur ouverture. Ces fissures, d'où sortent ces vents continuels, semblent succéder à des cavités souterraines plus ou moins considérables, qui communiquent au dehors et avec l'air extérieur par d'autres crevasses. Quant aux fentes desquelles s'échappent les vents froids, elles sont donc situées à la base de la montagne de Roquefort, et du côté opposé à l'ouverture extérieure de ces crevasses. La température intérieure de ces cavités paraît être à peu près constante, elle se maintient du moins plutôt au dessous qu'au dessus de la moyenne du pays ; ce serait donc dans ces cavités que résiderait la cause principale des courans d'air froid qui se produisent dans les caves de Roquefort et qui leur donnent une si haute importance commerciale. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'un thermomètre qu'on a laissé prendre la température intérieure de ces caves et se

mettre en équilibre avec elles, baisse constamment, lorsqu'on l'expose à l'ouverture d'un soupirail ou de ces bonnes caves de Roquefort.

Ainsi, en été, l'air souterrain étant plus froid et par conséquent plus pesant que l'air extérieur, doit s'écouler par les ouvertures inférieures ou les fentes, de la même manière qu'un liquide qui s'échappe d'un vase. Il en résulte un courant d'air froid sortant par le bas et un courant d'air chaud qui entre par le haut. En hiver, le courant a toujours lieu, mais dans un sens tout-à-fait différent; l'air intérieur étant spécifiquement plus léger que le reste de l'atmosphère, s'élève, et alors le sens des courans est complétement interverti. On conçoit facilement que, dans l'un et dans l'autre cas, la vitesse de l'air est d'autant plus grande que la différence des densités au dehors et au dedans est elle-même plus considérable.

Il n'est pas moins facile de se rendre compte comment les cavités souterraines ne s'échauffent pas, restent au dessous du tempéré et quelquefois même ont une température inférieure à celle de la glace fondante; elle y est maintenue par l'évaporation qui y a lieu, et cette évaporation suffit pour rendre cette température constamment basse, puisque l'air qui pénètre dans ces cavités est sec, et que d'ailleurs il s'y renouvelle d'une manière continue. Cependant on peut présumer que leur température intérieure s'élève peu à peu en été, mais avec une lenteur telle, que son maximum n'a guère lieu qu'en automne, circonstance qui favorise la rentrée de l'air dès les premiers froids.

On peut encore admettre qu'il existe probablement,

dans les grandes cavités intérieures avec lesquelles communiquent les fissures, et d'où sortent les vents froids, des glaces perpétuelles. En passant sur ces masses de glaces, l'air qui s'introduit par les crevassses et vient sortir par les fissures ne peut que baisser considérablement dans sa température; dès lors il n'est pas étonnant qu'il apporte constamment un courant d'air froid dans l'intérieur des caves. On doit d'autant plus le supposer qu'une source qui sort du même rocher, au pied duquel sont adossées les caves, a une température constamment inférieure à la moyenne du village de Roquefort. Nous l'avons trouvée de + 6° R. (+ 7° 50 cent.) le jour où nous avons visité les caves, c'est-à-dire, seulement supérieure d'un degré aux caves les plus froides, et inférieure de deux degrés à la température extérieure (1).

Cette observation est d'autant plus digne d'être mentionnée, qu'il en est tout autrement des sources situées auprès du village, et dont la température est à peu près égale à la moyenne de cette localité. A la vérité, on pourrait faire remarquer contrairement à cette hypothèse que si les courans d'air apportés dans les caves de Roquefort passent sur des masses de glace ou de neige qu'ils doivent tendre à liquéfier et à vaporiser, les caves qui les recevraient devraient être non seulement froides, mais humides; or il est de fait que ces caves sont plutôt sèches qu'humides : en effet, le sel que l'on met sur les

---

(1) La basse température de cette source est d'autant plus remarquable que son issue est assez éloignée du rocher au pied duquel sont situées les caves de Roquefort. Ainsi, dans son trajet, la température ne peut que s'élever et perdre celle qu'elle avait dans l'origine.

fromages reste long-temps à se fondre par suite de la sécheresse de l'air dans lequel ils sont placés. On ne peut guère, ce semble, résoudre cette difficulté qu'en se rappelant avec quelle lenteur un courant d'air froid qui passe sur de grandes masses d'eau liquide s'en charge, et que ce n'est qu'au bout d'un temps extrêmement long qu'il s'en sature d'une manière complète.

Une expérience bien simple et que nous n'avons pas eu le temps de faire, serait peut-être propre à confirmer ou à détruire cette supposition. On pourrait apprécier, avec de bons hygromètres, l'état de l'air qui sort des fissures et qui pénètre dans les caves, et le comparer avec l'humidité habituelle de l'air du Larzac; cette comparaison permettrait de reconnaître la différence qui existe entre ces deux masses d'air sons le rapport de leur humidité, tandis qu'à l'aide du thermomètre et du baromètre on pourrait en évaluer en même temps la température et la densité.

Du reste une évaporation abondante semble suffisante pour concevoir comment les cavités souterraines d'où s'échappent les courans d'air qui se répandent dans les caves de Roquefort, restent constamment froides pendant toute la belle saison. Dès lors on comprend facilement comment, en hiver, le courant ascensionnel y est à peu près nul ou du moins très faible, et pourquoi, par suite de cette circonstance, l'équilibre de température s'y trouve à peu près rétabli. Les faits que l'on observe dans les caves de Roquefort se passent également dans une infinité d'autres lieux. Ainsi, dans la grotte de Gerolstein, sur les bords du Rhin, le vent qui en sort

en été est très humide et tellement froid, qu'il tapisse d'une couche de glace fort épaisse les rochers exposés à son souffle; mais comme en hiver un pareil courant n'a plus lieu, la glace cesse de se déposer (1).

De pareils courans d'air alternatifs sont, du reste, fréquens dans les exploitations des mines. Ainsi, toutes les fois qu'une galerie a jour par deux ouvertures pratiquées à des niveaux différens, il s'y établit un courant d'air ascendant en hiver, et descendant en été; à une certaine époque intermédiaire, il n'y a aucun mouvement. L'explication de ces faits, fort communs dans les galeries des mines, est absolument la même que celle des vents froids souterrains, et particulièrement de ceux que l'on observe dans les caves de Roquefort.

Seulement, d'autres causes s'ajoutent à celle-ci, qui est la plus influente, pour maintenir ces caves dans une température constamment abaissée; parmi ces causes, on peut signaler la grande saillie, ainsi que l'élévation des rochers au pied desquels sont situées les caves de la fameuse rue, le soleil n'éclairant que pendant quelques instans du jour, du moins en hiver, les murailles extérieures qui les ferment. Le rocher isolé placé à l'extrémité méridionale empêche également les rayons du

---

(1) De pareilles circonstances ne paraissent pas se rencontrer dans les caves de Roquefort; du moins les courans qui y apportent de l'air froid n'y entraînent pas en même temps de l'air humide, qui serait infiniment désavantageux à la conservation des fromages que l'on y prépare; c'est aussi une des principales difficultés qu'ont éprouvées tous ceux qui ont tenté d'établir des caves analogues à celles de Roquefort, difficultés que l'on pourrait peut-être surmonter en suivant le procédé que nous indiquerons plus tard.

soleil d'échauffer les murailles qui le circonscrivent, et par suite, il n'est pas sans influence sur leur température. C'est principalement sur les caves dites *Delmas*, que ce rocher projette son ombre ; celles-ci, regardées dans le pays comme les plus fraîches de toutes, sont aussi les meilleures, c'est-à-dire celles d'où sortent les fromages du goût le plus exquis et qui se conservent le plus long-temps.

En observant avec soin la température de l'air extérieur à l'ombre, le 22 mars 1835, jour auquel nous avons visité les caves de Roquefort, nous l'avons trouvée de + 8° R. (+ 10° cent.), tandis que celle des caves *Delmas* était d + 5° R. (6° 25 c.) (1). Quant à la température des caves *Laumière*, la plus faible que nous y ayons observée a été de + 6° 20 R. (+ 7° 80 cent.). Cette dernière, quoique plus rapprochée de la température de l'air extérieur, était pourtant à cette époque sensiblement au dessous, mais elle était bien supérieure à celle des caves *Delmas*.

Ces faits semblent annoncer l'influence qu'exerce la position des caves sur leur température ; du moins les plus rapprochées du courant d'air extérieur dont nous venons de parler, qui offrent en même temps le plus de fissures dans leur intérieur, et qui sont les plus abritées des rayons du soleil, sont aussi les plus froides, et

---

(1) On sera peut-être étonné de voir que nous avons indiqué les deux termes des thermomètres de Réaumur et centigrade ; nous avons suivi cette marche, afin de rendre nos observations plus faciles à ê re saisies par les fabricans de Roquefort qui font uniquement usage du thermomètre de Réaumur, et des savans qui ne se servent que du thermomètre centigrade.

celles où se fabriquent les fromages de la meilleure qualité.

Si nous devons ajouter foi aux observations de M. Laumière, et que nous avons extraites de son registre, des différences plus considérables que celles que nous avons signalées existeraient entre la température des bonnes caves de Roquefort et celle des autres du village. Ainsi, d'après M. Laumière, l'air de cette rue aurait eu, le 19 août 1827, une température de + 16° R. (+ 20° cent.), tandis qu'à la même époque celle des caves aurait varié entre 3° et 4° R. (+ 3° 75 et 5° cent.). Leur vestibule n'avait pour lors qu'une température de + 10° R. (+ 12° 50 c.), c'est-à-dire qu'elle était de + 6° R. (+ 7° 50 cent.) inférieure à celle de l'air extérieur. Quant aux autres, situées assez loin de la fameuse rue, la température la plus basse observée dans celle dite de *Pommarède*, aurait été supérieure à celle du vestibule des premières ; cette dernière étant égale à + 11° R. (+ 13° 75 cent.), tandis qu'à la même époque la cave dite de Molinier avait + 14° R. (+ 17° cent.), chaleur pourtant encore inférieure à celle de l'air extérieur, de 2° 50 centigrade.

Ces faits peuvent nous faire concevoir pourquoi les tentatives exécutées jusqu'à ce jour, pour obtenir des caves aussi favorables à la préparation des fromages que le sont celles de Roquefort, ont été généralement infructueuses. Sans doute ces caves ont bien été construites dans des lieux profonds et abrités des rayons du soleil, mais ce que l'on n'a pas même tenté de leur donner, c'est la basse température dont elles jouissent, et qui en fait tout le mérite. On y parviendrait peut-être en pla-

çant auprès d'elles des glacières artificielles disposées de manière à y introduire des courans continuels d'air froid, analogues à ceux qui pénètrent dans les bonnes caves de Roquefort par les nombreuses fissures des rochers au pied desquels elles sont placées (1).

Quant aux caves considérées en elles-mêmes, elles sont loin d'être grandes et spacieuses, comme on serait tenté de le supposer, en pensant au prix excessif auquel se vendent celles de la fameuse rue; ainsi, celles de M. Delmas ont coûté 215,000 francs au négociant qui les possède aujourd'hui, quoique certainement elles n'aient pas nécessité une dépense de 12,000 francs. Cependant ces caves sont fort petites, fort étroites et fort sales. Divisées de bas en haut par des planches destinées à recevoir les fromages, elles ont aussi plusieurs étages. Ce ne sont donc point de vastes grottes souterraines ni des cavités plus ou moins spacieuses pratiquées au dessous du sol, mais de simples et modestes bâtisses adossées au rocher, dont les soupiraux y entretiennent une étonnante fraîcheur. Ce qui leur donne un si grand prix n'est point leur vaste étendue ni leur élévation; car les plus hautes ont au plus de dix à douze mètres au dessus

---

(1) Comme deux conditions semblent nécessaires pour la préparation des fromages de Roquefort, si, pour y parvenir, on plaçait auprès des cavesdes glacières artificielles, il faudrait prendre quelques précautions, et, par exemple, celle de faire passer les courans d'air dans des tuyaux particuliers. De cette manière on n'introduirait dans les caves que des courans d'air à la fois sec et froid, double circonstance qui paraît indispensable à ce genre de fabrication. Enfin il est également sensible qu'il serait avantageux de n'y introduire que des courans dont la température fût la plus basse possible.

du sol ; mais leur basse température. En un mot, ce que l'on achète réellement, ce sont les courans d'air froid, auxquels l'on doit, ce semble, attribuer leur fraîcheur. Sans doute l'absence de toute lumière et d'une communication directe avec l'air extérieur peut y maintenir une basse température, mais ces circonstances ne sauraient la produire et la déterminer. Il paraît donc que l'on doit attribuer la bonté des fromages de Roquefort aux courans d'air froid que les fissures apportent sans cesse dans les caves, car leur basse température ne peut dépendre de leur enfoncement au dessous du sol ou de leur profondeur, leur niveau le plus inférieur étant égal à celui de la rue dans laquelle elles sont placées. La manipulation n'y est peut-être pas non plus sans quelque influence, et il en est probablement de même de la qualité du lait de brebis qui sert à les confectionner; mais ces circonstances paraissent être tout-à-fait secondaires. S'il faut en croire les plus habiles manipulateurs de Roquefort, le lait le meilleur serait celui de deux fermes assez rapprochées de ce village, nommées *le Mat* et *le Busquet;* et, d'après eux, ce lait porté dans les bonnes caves donnerait ensuite les fromages de la meilleure qualité, et ceux qui se conserveraient le plus long-temps.

On nous pardonnera la longue discussion à laquelle nous venons de nous livrer, à raison de l'intérêt que présente un phénomène qui, après avoir occupé la sagacité de Chaptal, a aussi éveillé l'attention de M. Girou de Buzareingues, physicien aussi distingué qu'agronome habile (1). Chaptal avait principalement fixé son atten-

(1) Voyez son Mémoire sur les Caves de Roquefort, *Annales de Chimie*, t. XLV, p. 362.

tion sur la préparation des fromages de Roquefort ; et il avait même indiqué plusieurs améliorations à apporter dans cette préparation. Nous ignorons si elles ont eu lieu, les caves ne recelant pas la moindre trace de fromages à l'époque où nous les avons visitées (1).

Du reste, d'après le célèbre chimiste de Montpellier, comme d'après nous, la fraîcheur des caves dépendrait des courans d'air apportés par les fissures ; aussi Chaptal observe-t-il que le jour où il les visita, le thermomètre qui, à l'ombre et à l'air extérieur, se maintenait à + 23° R., descendit à + 4° R., après un quart d'heure d'exposition dans le voisinage d'une de ces fissures. D'après lui, la température de ces caves serait très variable, soit à raison de leur exposition et de la chaleur de l'atmosphère, soit enfin à cause de la nature et de la direction du vent régnant. Il lui a paru enfin que, plus l'air extérieur était chaud, plus les caves étaient froides, parce qu'alors le courant était plus fort ; il a encore admis que le vent du sud en favorisait singulièrement la fraîcheur, et l'on pourra juger d'après ce que nous avons déjà fait observer, si cette supposition de Chaptal peut réellement être admise.

Telles sont les principales observations que ce chimiste a faites sur ces caves, et ces observations sont loin, ainsi que celles qui leur ont succédé, d'avoir résolu une question qui mérite à la fois l'attention du naturaliste et du physicien. Puissions-nous avoir été plus heureux que les observateurs qui nous ont précédés dans l'explication de ce singulier phénomène.

---

(1) *Annales de Chimie*, t. IV, p. 31.

Mémoire sur la Glycérine;

PAR J. PELOUZE.

Lorsque la plupart des matières grasses neutres sont soumises à l'action des alcalis caustiques, elles donnent naissance à des acides particuliers et à une matière soluble dans l'eau, d'une saveur douce et sucrée, que Scheèle fit connaître sous le nom de *principe doux des huiles* et que plus tard M. Chevreul désigna sous celui de glycérine. L'étude de cette dernière substance présente un degré d'intérêt fort élevé, parce que non seulement sa production est intimement liée à celle des principaux acides gras, mais encore parce qu'elle est une des bases de la théorie de plusieurs grands phénomènes, particulièrement de ceux de la saponification.

Depuis Scheèle, M. Chevreul est le seul chimiste qui se soit occupé de la glycérine, et c'est à lui que l'on doit à peu près tout ce que l'on sait de cette substance. Il en a décrit les principales propriétés et s'est surtout attaché à fixer les circonstances nombreuses dans lesquelles elle se forme.

La glycérine est un liquide incristallisable, d'une couleur très légèrement jaunâtre, sans odeur, d'une saveur franchement sucrée, d'une densité de 1,280 à + 15°, soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther sulfurique. Soumise à l'action de la chaleur elle se divise en deux parties dont l'une se volatilise sans altération, et l'autre se décompose en

huiles empyreumatiques, acide acétique, gaz inflammables et en un résidu charbonneux.

La glycérine, nonobstant son état presque solide, jouit d'un pouvoir dissolvant très considérable sur une foule de corps, et sous ce rapport, à peine le cède-t-elle à l'eau elle-même, dont au reste elle se rapproche beaucoup quant à la nature et à la proportion des substances qu'elle est susceptible de dissoudre. C'est ainsi qu'elle dissout les acides végétaux, tous les sels déliquescens, beaucoup d'autres qui ne le sont pas, tels que les sulfates de potasse, de soude, de cuivre, le nitrate d'argent, celui de potasse, les chlorures alcalins, et parmi les bases, la potasse et la soude, en proportion énorme, la baryte, la strontiane et l'oxide de plomb lui-même; mais à part ce dernier corps, tous ceux qui sont insolubles dans l'eau et que j'ai essayés, m'ont offert la même insolubilité dans la glycérine.

L'acide nitrique détruit la glycérine avec facilité et la transforme en eau, en acide carbonique et oxalique, et se change lui-même en acide hyponitrique.

L'acide hydrochlorique fumant s'y dissout sans lui faire subir d'altération.

La glycérine ne fermente pas, comme quelques chimistes l'ont avancé; abandonnée pendant plusieurs jours à une température de 15 à 25°, avec de la levure de bière, elle n'a laissé dégager aucun gaz et a été retrouvée intacte.

La glycérine mise en contact avec le peroxide de manganèse et l'acide hydrochlorique fumant, se décompose avec rapidité en produisant de l'acide carbonique et une quantité considérable d'acide formique.

En remplaçant l'acide hydrochlorique par de l'acide sulfurique étendu d'eau, on obtient le même résultat.

M. Chevreul a remarqué depuis long-temps que la glycérine est une des substances qui retiennent l'eau avec le plus d'opiniâtreté. Cette circonstance jointe à sa facile altérabilité par la chaleur, rend son analyse fort délicate. Cependant en la tenant pendant plusieurs heures dans le vide à une température voisine de 100°, et déterminant ensuite la proportion de ses élémens, je suis arrivé à des résultats constans que d'autres expériences me permettent de regarder comme fixant d'une manière exacte la composition de la glycérine. Cette composition est la suivante : $C^6\ H^{16}\ O^6$.

Voici les données de l'analyse.

I. 0,708 de glycérine ont donné 0,558 d'eau et 1,010 d'acide carbonique.

II. 0,557 de glycérine = 0,442 d'eau et 0,792 d'acide carbonique. Ces nombres traduits en centièmes donnent

	I.	II.
Carbone....	39,44	39,31
Hydrogène..	8,73	8,80
Oxigène....	51,83	51,89
	100,00	100,00

Ils sont très rapprochés des nombres théoriques.

C^6........	458,64	39,59
H^{16}.......	99,84	8,61
O^6.......	600,00	51,80
	1158,48	100,00

L'acide sulfurique concentré mis en contact avec la moitié de son poids de glycérine, se mêle avec elle sans

la colorer et en produisant une grande élévation de température. Le mélange refroidi, étendu d'eau, saturé par un lait de chaux et filtré, donne par l'évaporation une masse sirupeuse de laquelle le froid sépare des cristaux incolores d'un sel calcaire particulier très soluble dans l'eau et dans lequel les réactifs démontrent l'absence de l'acide sulfurique. Je propose de nommer *acide sulfoglycérique* l'acide renfermé dans ce nouveau sel, à cause de son analogie avec l'acide sulfovinique.

Le sulfoglycérate de chaux desséché à 110° est formé de 2 atomes d'acide sulfurique, 1 atome de chaux et 1 atome de glycérine qui a perdu un atome d'eau. Il a pour formule $Ca\ O,\ C^6\ H^{14}\ O^5\ (SO^3)^2$, qui se déduit des analyses suivantes :

I. 1,221 de sel = 0,415 d'eau et 0,835 d'acide carbonique,

II. 1,634 de sel = 0,538 d'eau et 1,112 d'acide carbonique, d'où

		I.	II.
Carbone....	=	18,90	18,81
Hydrogène..	=	3,76	3,64

III. 1,000 de sel décomposés par l'eau royale et précipités par le chlorure de baryum ont donné 1,212 de sulfate de baryte.

IV. 1,000 de sel calciné dans un creuset de platine a laissé un résidu blanc pesant = 0,355.

D'un autre côté, 1,000 de sulfoglycérate de plomb ont fourni 0,550 de sulfate de plomb, et 1,882 du même sel 0,887 d'acide carbonique et 0,438 d'eau.

En partant des analyses des sulfoglycérates de chaux et de plomb, on voit que de même que l'alcool perd

1 atome d'eau en s'unissant à l'acide sulfurique pour constituer l'acide sulfovinique, de même aussi la glycérine en abandonne un pour se transformer en acide sulfoglycérique.

Le sulfoglycérate de chaux dissous dans l'eau et traité par l'acide oxalique, fournit avec facilité l'acide sulfoglycérique qui se présente sons la forme d'un liquide incolore et sans odeur, d'une saveur fortement acide et d'une instabilité telle, qu'en l'évaporant dans le vide à plusieurs degrés au dessous de zéro, il se décompose en acide sulfurique et en glycérine, alors même qu'il contient encore une quantité d'eau très considérable.

L'acide sulfoglycérique décompose avec facilité tout les carbonates et produit avec les bases une série de sels remarquables par une solubilité toujours très grande et par la facilité avec laquelle ils se décomposent. Parmi ces sels, les seuls que j'aie examinés et analysés sont ceux de chaux, de plomb et d'argent. Celui de chaux cristallise en aiguilles prismatiques, incolores, solubles dans moins de leur poids d'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther; à une température de 140 à 150°, il se décompose en répandant une odeur pénétrante, insupportable, qui a beaucoup d'analogie avec l'odeur du suif que l'on distille. Il laisse un résidu noir qui blanchit par une calcination prolongée à l'air et consiste en sulfate de chaux formant les 35,5 de poids du sulfoglycérate.

La baryte décompose ce sel à froid et en précipite la chaux à laquelle il se substitue pour produire du sulfoglycérate de baryte. Lorsqu'on chauffe ce dernier se avec un excès de baryte, il se décompose, même au dessous de 100°; la baryte s'empare de l'acide sulfuri-

que, se précipite en abondance avec lui, tandis que la glycérine anhydre s'unit à 1 atome d'eau et reste libre dans la liqueur où on la retrouve, après avoir éliminé l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique.

De son côté, le sulfoglycérate de chaux mêlé à froid avec de l'eau de chaux n'est pas détruit, et ne forme pas de précipité avec le chlorure de baryum, tandis qu'après une légère ébullition, il se trouble abondamment par le même réactif, ce qui prouve qu'il se comporte de la même manière que le sulfoglycérate de baryte. Cette circonstance ne doit pas être oubliée dans la préparation de l'acide sulfoglycérique, car il est évident que si l'on mettait un excès de lait de chaux dans l'acide sulfoglycérique impur provenant de la réaction de l'acide sulfurique sur la glycérine, alors que les liqueurs sont chaudes, on détruirait tout le sulfoglycérate.

La glycérine dissout une quantité très considérable de brôme. Le mélange s'échauffe, et si on l'étend d'eau, après lui avoir fait prendre, à l'aide de la chaleur, autant de brôme que possible, il s'en précipite un liquide très lourd, d'apparence huileuse, d'une odeur éthérée, agréable, soluble dans l'alcool et l'éther; la liqueur aqueuse surnageant. Cette nouvelle substance est fort acide; saturée par du carbonate de potasse, elle fournit une quantité très considérable de brômure de potassium. La matière huileuse soumise à l'analyse a fourni la composition suivante : $C^6 H^{11} O^5, Br^3$. On voit que c'est de la glycérine anhydre dans laquelle les 3 atomes d'hydrogène qui manquent sont remplacés par 3 atomes de brôme.

Le chlore exerce sur la glycérine une action analogue

à celle du brôme. En abandonnant de la glycérine pendant plusieurs mois dans un flacon rempli de chlore, ce dernier disparaît peu à peu et se trouve remplacé par de l'acide hydrochlorique. Il reste au fond du vase un liquide sirupeux, dans lequel l'eau forme des flocons blancs, abondans, très fusibles, d'une odeur éthérée, mais désagréable, d'une saveur successivement acide, amère et astringente. Ces flocons se dissolvent avec facilité dans l'alcool d'où l'eau les sépare comme elle le fait pour la combinaison précédente avec laquelle celle-ci paraît avoir une grande analogie de propriétés et sans doute aussi de composition.

L'iode se dissout en proportion considérable dans la glycérine et la colore en jaune orangé, mais sans lui faire subir d'altération.

On a vu précédemment que les sulfoglycérates soumis à l'influence de l'eau, de la chaleur et d'un excès de base, sont transformés en sulfates métalliques et en glycérine. Cette expérience est fort curieuse par l'analogie qu'elle paraît établir entre les sulfoglycérates et les corps gras neutres. En effet, la décomposition que les uns et les autres éprouvent de la part des alcalis n'est autre chose qu'une saponification avec cette circonstance intéressante que le corps gras neutre qui, dans le premier cas, est le sulfoglycérate, a été obtenu directement avec la glycérine même.

En traitant par la potasse la stéarine pure, M. Lecanu a démontré, par expérience, qu'elle ne produit absolument que de l'acide stéarique et de la glycérine. Il a donné l'analyse de cette substance, analyse de laquelle il résulte qu'on peut la considérer comme formée d'un

atome d'acide stéarique anhydre uni à une quantité de glycérine anhydre qui serait exprimée par la formule $C^3 H^6 O^2$. Or, j'ai fait voir que l'atome de glycérine anhydre est $C^6 H^{14} O^5$ et qu'elle prend 1 atome d'eau en devenant libre. Si cela est, la composition de la stéarine n'est pas telle que le pense M. Lecanu ; il faut pour la corriger prendre deux fois la formule de la stéarine donnée par ce chimiste et y ajouter 1 atome d'eau, à moins qu'on ne suppose, ce qui est tout-à-fait invraisemblable, que la glycérine dans le stéarate n'offre pas la même composition que dans le sulfate (1).

Plusieurs points de vue théorique semblent évidemment ressortir des expériences consignées dans ce mémoire ; la conclusion principale à laquelle conduisent les propriétés et la composition de l'acide sulfoglycérique, c'est que la glycérine anhydre existe réellement toute formée dans les corps gras neutres; et en cela encore non seulement les résultats qui me sont propres, mais ceux de tous les chimistes qui se sont occupés du même sujet, n'ont fait que confirmer de plus en plus les conséquences que M. Chevreul a depuis long-temps déduites de ses longues recherches.

(1) Quelque temps après la lecture de ce mémoire nous fîmes, M. Liebig et moi, l'analyse de la stéarine. Nos résultats ne furent pas tels que nous nous attendions d'abord à les trouver; au lieu de la formule ($C^{70} H^{134} O^5$, $C^6 H^{14} O^5 + C^{70} H^{134} O^5$), nous trouvâmes 2 atomes d'eau de plus; ce n'est qu'après avoir refait un grand nombre d'analyses et obtenu des résultats toujours semblables, que nous nous aperçûmes que la stéarine, considérée comme acide stéaroglycérique, devait en effet être hydratée et contenir 2 atomes d'eau, quantité qui est la même que celle que renferme l'acide stéarique libre.

Sur la Chlorophénise et les Acides Chlorophénisique et Chlorophénèsique;

PAR M. AUG. LAURENT.

Dans un mémoire que j'ai publié dans ces Annales sur une théorie des combinaisons organiques, j'ai cherché à démontrer qu'en connaissant la loi suivant laquelle certains corps passent les uns dans les autres, on peut, un corps étant donné, prévoir les combinaisons nouvelles qu'il pourra former sous l'influence d'agens capables de le détruire; et réciproquement déterminer la source inconnue d'où provient un corps dont on connaît la nature. J'ai résumé la manière d'y parvenir dans la proposition suivante: un radical dérivé étant donné on pourra découvrir le radical fondamental qui lui a donné naissance en remplaçant les corps substituans par l'hydrogène primitivement enlevé ou supposé tel. Le but de ce mémoire est d'appuyer cette proposition.

J'ai pris deux ou trois litres de goudron, provenant des usines à gaz de l'éclairage préparé avec la houille, je l'ai distillé et je n'ai recueilli que les premières portions; je me suis arrêté lorsque le produit est devenu visqueux.

J'ai fait passer un courant de chlore pendant un jour dans l'huile jaunâtre distillée, puis je l'ai soumise à un refroidissement de 10° au dessous de zéro; il s'est formé un abondant dépôt cristallin de naphtaline; je l'ai séparé en le jetant sur une toile. J'ai continué à faire passer du

chlore pendant deux jours dans l'huile filtrée ; celle-ci s'est épaissie, je l'ai fait refroidir pendant plusieurs heures dans la glace et il s'est précipité dans le fond du vase de l'hydrochlorate de chloronaphtalèse. Après avoir séparé ce dernier par la décantation, j'ai introduit l'huile dans une très grande cornue et je l'ai soumise à la distillation. Dans le commencement il s'est fait un grand boursouflement dû à un dégagement de chlore ; l'huile a distillé ensuite, accompagnée de vapeurs d'acide hydrochlorique ; vers la fin de l'opération l'huile est devenue noire, épaisse, et s'est boursoufflée assez pour occuper un volume 2 ou 3 fois plus grand que le liquide employé ; c'est à cette époque que j'ai arrêté la distillation.

J'ai introduit le produit huileux dans un flacon pouvant en contenir deux fois autant, j'y ai versé peu à peu de l'acide sulfurique concentré et j'ai agité fortement, il s'est dégagé une assez grande quantité d'acide hydrochlorique ; j'ai continué à ajouter de l'acide sulfurique et à agiter tant qu'il s'est dégagé des vapeurs acides. J'ai enlevé l'acide sulfurique, qui était au fond du flacon, à l'aide d'une pipette et j'ai lavé l'huile à grande eau. L'acide sulfurique décanté était coloré en rose, et quand on le saturait par un alcali il laissait déposer une matière d'une odeur insupportable. J'ai introduit l'huile lavée dans un grand ballon, j'y ai versé de l'ammoniaque liquide et tout s'est pris en une masse blanchâtre et demi-solide ; il y a eu en même temps une légère élévation de température.

J'ai fait bouillir le produit solidifié avec une assez grande quantité d'eau ; la majeure partie s'est dissoute ; j'ai décanté la dissolution bouillante sur un filtre.

Au fond du ballon, il est resté une matière huileuse brune; en y versant de l'ammoniaque en excès elle s'est encore solidifiée; j'ai fait de nouveau bouillir la combinaison ammoniacale, et après la filtration il est encore resté une huile brune qui ne s'est plus solidifiée par l'ammoniaque; je l'ai mise à part.

La dissolution aqueuse a laissé déposer par le refroidissement une matière cristalline grenue. Je l'ai redissoute dans l'eau et j'ai réuni toutes les liqueurs. Elles renferment un mélange de chlorophénèsate et de chlorophénisate d'ammoniaque accompagné d'une matière colorante rougeâtre. J'y ai versé goutte à goutte de l'acide nitrique préalablenent étendu de 5 à 6 fois son volume d'eau; j'ai cessé l'addition de l'acide après avoir troublé légèrement la liqueur; il s'est formé un précipité brun rougeâtre que j'ai séparé par la filtration. Dans la liqueur filtrée j'ai versé un léger excès d'acide nitrique étendu, et il s'est formé un abondant précipité blanc gélatineux, qui se réunit en flocons par l'agitation à peu près comme le lait caillé. Ce précipité est formé d'aiguilles microscopiques entrelacées. Après l'avoir jeté sur un filtre je l'ai lavé, exprimé, séché, puis distillé.

Le produit de la distillation est un mélange d'acides chlorophénèsique et chlorophénisique. Pour les séparer, je les ai fait bouillir avec un léger excès de carbonate de soude qui dissout l'acide chlorophénisique solide, et laisse l'acide chlorophénèsique huileux. L'acide chlorophénisique se sépare de la soude par l'acide nitrique, et on le purifie par la distillation. Le procédé que je viens d'indiquer n'est sans doute pas très bon pour séparer ces deux acides; mais je n'en ai pas trouvé d'autre.

Acide Chlorophénisique.

Cet acide est blanc, solide, doué d'une odeur caractéristique tellement tenace, qu'après l'avoir manié je ne pouvais, même trois ou quatre jours après, me présenter dans un lieu public sans soulever de vives réclamations, malgré que j'eusse pris des bains et changé complétement de vêtemens. Il est insoluble dans l'eau, cependant il lui communique son odeur; il est excessivement soluble dans l'alcool et dans l'éther; si, dans une dissolusion alcoolique très concentrée on verse de l'eau, il se précipite des gouttes d'huile qui ne se solidifient que peu à peu, à mesure que l'eau enlève l'alcool. L'eau mêlée avec un peu d'alcool dissout, à l'aide de l'ébullition, cet acide, et il se dépose, par le refroidissement, sous la forme de longues aiguilles que je crois être des prismes à base rhombe. Il fond à 44°, et entre en ébullition vers 250°; il se volatilise complétement sans se décomposer; par le refroidissement, il se solidifie en une masse aciculaire; cependant, à la température ordinaire, il répand des vapeurs, car ayant conservé pendant deux ans de cet acide dans un flacon, les parois de celui-ci étaient tapissées de longues aiguilles soyeuses, ressemblant à de la moisissure. Chauffé sur une feuille de platine, à l'aide d'une lampe, il s'enflamme et brûle avec une flamme fuligineuse et verte sur les bords.

L'acide sulfurique et hydrochlorique ne le dissolvent pas, et paraissent sans action. L'acide nitrique le colore d'abord en rouge brun, puis il le décompose à l'aide de l'ébullition, en donnant un nouveau produit cristallisé très volatil.

A froid le chlore est peut-être sans action sur lui ; à chaud il l'altère, mais difficilement.

I. $0^{gr},400$ d'acide chlorophénisique distillé ont été brûlés avec l'oxide de cuivre et ont donné
$0^{gr},5245$ d'ac. carbon. renferm. 0,14503 de carbone,
$0^{gr},0650$ d'eau » 0,00722 d'hydrog.

II. $0^{gr},400$ d'acide,
$0^{gr},520$ d'ac. carbon. » 0,14378 de carbone,
$0^{gr},072$ d'eau » 0,00799 d'hydrog.

III. $0^{gr},500$ d'acide chauffés dans un tube rempli de chaux vive ont donné, par le nitrate d'argent, $1^{gr},014$ de chlorure d'argent renfermant 0,250 de chlore.

Ce qui fait pour cent :

			Trouvé.	
		Calculé.	I.	II.
C^{24}.....	917,16	35,34	36,25	35,94
H^{8}.....	50,00	1,93	1,80	1,99
Cl^{6}.....	1327,95	51,17	50,00	50,00
O^{3}.....	300,00	11,56	11,95	12,07
	2595,11	100,00	100,00	100,00

IV. $0^{gr},518$ de chlorophénisate de baryte sec ont donné $0^{gr},221$ de sulfate de baryte renfermant 0,145 de baryte ; ce qui fait 27,99 de baryte pour cent, et correspond à la formule

		Calculé.	Trouvé.
$C^{24} H^{6} Cl^{6} O^{2}$....	= 2482,40	72,19	72,01
$Ba\ O$..........	= 956,88	27,81	27,99
Poids atomique...	= 3439,28	100,00	100,00

L'acide distillé renferme donc deux atomes d'eau, et sa formule est $C^{24} H^6 Cl^6 O^2 + H^2 O$.

Chlorophénisates.

On reconnaît très facilement les chlorophénisates aux caractères suivans :

1° Chauffés sur une feuille de platine, ils brûlent, ayant une flamme fuligineuse et verte sur les bords ; ils répandent en même temps l'odeur caractéristique de l'acide chlorophénisique ;

2° Par la distillation, ils donnent de l'acide chlorophénisique, et laissent un résidu de chlorure mêlé de charbon ;

3° Lorsqu'ils sont en dissolution, ils forment par l'acide nitrique un précipité volumineux, facile à reconnaître aux caractères que j'ai énoncés plus haut ;

4° Les chlorophénisates solubles font naître, dans le nitrate neutre d'argent, un précipité jaune vif, qui devient légèrement verdâtre par l'ébullition.

Le chlorophénisate neutre d'ammoniaque donne, avec le bichlorure de mercure, un précipité blanc cailleboté ; avec le nitrate de plomb, un précipité blanc abondant ; avec l'alun, un précipité blanc gélatineux ; avec les sels de peroxide de fer, un précipité rougeâtre, et avec les sels de protoxide, un précipité blanc ; il ne trouble pas les sels de chaux, ni ceux de baryte.

Les chlorophénisates de potasse et de soude sont solubles, le dernier cristallise en aiguilles soyeuses.

Le chlorophénisate de baryte est peu soluble dans l'eau, et cristallise par l'évaporation spontanée en

houppes soyeuses; sa dissolution est décomposée par l'acide carbonique, qui y fait naître un précipité d'acide chlorophénisique. Lorsqu'on le distille, il laisse un résidu de chlorure de baryum, et donne de l'acide chlorophénisique. Il n'y a probablement que le tiers de l'acide de décomposé, les deux autres tiers se subliment en se combinant à l'eau qui provient de la décomposition du précédent.

Bichlorophénisate d'ammoniaque.

Lorsqu'on évapore du chlorophénisate neutre, il se dégage de l'ammoniaque, et il se dépose un sel acide cristallisé en aiguilles fines et courtes ; il est peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau un peu alcoolisée. Exposé au soleil sous un entonnoir, il se sublime en partie et s'attache après les parois de l'entonnoir sous la forme de flocons lanugineux tellement légers, qu'il n'en faudrait que quelques grammes pour en remplir un litre.

Lorsqu'on le distille dans une cornue, il se dégage de l'ammoniaque, de l'azote, du chlorophénisate d'ammoniaque non décomposé, de l'acide chlorophénisique et de l'acide chlorophénèsique. Je reviendrai plus bas sur cette décomposition.

I. 0,400 de sel ammoniacal desséché au soleil m'ont donné, par l'oxide de cuivre, 0,4535 d'acide carbonique renfermant 0,12539 de carbone, et 0,1010 d'eau renfermant 0,01121 d'hydrogène.

II. 0,400 de sel brûlé par l'oxide de cuivre ont laissé dégager une quantité d'azote équivalant à 3,40 pour 100.

III. 0,400 de sel m'ont donné, par la chaux et le nitrate d'argent, une quantité de chlorure d'argent équivalant à 47,10 pour cent de chlore.

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{24}H^{6}Cl^{6}O^{2}+H^{3}Az+2H^{2}O.$$

		Calculé.	Trouvé.
C^{24}........	917,16	32,58	31,348
H^{15}.......	81,14	2,88	2,803
Cl^{6}.......	1327,80	47,17	47,100
O^{4}........	400,00	14,23	15,349
Az........	88,50	3,14	3,400
	2814,60	100,00	100,000

D'où vient l'acide chlorophénisique? quel est le corps qui lui a donné naissance? Le goudron renferme bien des substances différentes; je n'en connais encore que deux, le naphtalène et le paranaphtalène, et ni l'un ni l'autre ne pourraient, avec le chlore, donner de l'acide chlorophénisique, puisqu'ils ne renferment pas d'oxigène.

D'après ma théorie, tous les acides doivent se représenter par un radical dérivé combiné avec de l'oxigène en excès, et pour trouver le radical fondamental, il faut remplacer les corps substituans par leur équivalent d'hydrogène; puisque l'acide chlorophénisique ne renferme que deux atomes d'oxigène, il n'y a que deux manières pour représenter sa formule rationnelle.

1° $C^{24}H^{6}Cl^{6}O+O$ dérivant de $C^{24}H^{14}$
et 2° $C^{24}H^{6}Cl^{6}+O^{2}$ dérivant de $C^{24}H^{12}$

Quel radical faut-il choisir? Suivant ma théorie, le nombre des atomes du carbone doit être à celui des atomes de l'hydrogène dans un rapport simple; le premier radical donne celui de 12 à 7 et le second celui de 2 à 1. J'adopte donc ce dernier, qui me conduit à admettre qu'il existe dans le goudron un radical qui a pour formule $C^{24} H^{12}$; celui-ci ne serait autre chose que la benzine. Cet hydrogène carboné a été découvert par M. Faraday dans le gaz portatif comprimé; rien sans doute n'est plus naturel que de supposer que le goudron lui-même renferme de la benzine ou une de ses combi naisons. Le chlore en agissant sur la benzine, la convertit en chlorobenzone, dont la formule suivante a été donnée par M. Péligot :

$$C^{24} H^{12} + Cl^{12}.$$

J'ai fait voir dans un autre mémoire que ma théorie me forçait d'admettre un autre arrangement dans les atomes de ce composé, et je l'ai représenté de la manière suivante :

$$C^{24} H^{6} Cl^{6} + H^{6} Cl^{6}.$$

En adoptant cette dernière formule, on voit que la chlorobenzone renferme le même radical que l'acide chlorophénisique; mais d'où vient l'oxigène qui est dans ce dernier composé? puisque le goudron ne renferme pas d'acide, l'oxigène qu'il renferme devait y être à l'état d'eau combinée avec la benzine; j'en conclus qu'il existe dans le goudron un hydrate de benzine, ou un *esprit de goudron* analogue à l'*esprit de bois* et à l'*esprit de vin*, et qu'il a pour formule :

$$C^{24} H^{12} + H^{4} o^{2}.$$

Lorsque le chlore agit sur cet hydrate, il doit enlever H^4 de l'eau sans substitution, et H^1, H^2.... H^{12} du radical avec substitution; les deux atomes d'oxigène doivent rester au delà du radical pour l'acidifier. On peut donc obtenir une série d'acides dont la formule générale sera $C^{24}(H, Ch)^{12} + O^2$, c'est-à-dire que le rapport des atomes de l'hydrogène à ceux du chlore sera quelconque, mais leur somme sera 12. L'acide chlorophénisique est dans ce cas, et l'équation suivante rend compte de sa formation :

$$(C^{24} H^{12} + H^4 O^2) + Cl^{16} = (C^{24} H^6 C^6 + O^2) + H^{10} Cl^{10} \text{ qui se dégage.}$$

J'ai pensé un moment que la créosote pourrait bien être l'hydrate de benzine, car l'analyse de cette substance faite par M. Ettling, lui a donné, terme moyen :

Carbone.	75,65
Hydrogène . . .	7,78
Oxigène.	16,57
	100,00

Et l'analyse calculée dans l'hypothèse où la créosote serait un hydrate de benzine, donne :

C^{24}............	75,36
H^{16}............	8,20
O^2	16,44

Comme on le voit, ces nombres s'accordent certainement assez bien pour engager à faire d'autres tentatives de rapprochement; il est inutile de rappeler que la créosote se trouve dans le goudron de bois, et qu'il n'y

aurait rien de forcé en supposant que le goudron d houille en renferme. Il est vrai que dans une note que j'ai publiée sur l'huile des schistes bitumineux, j'ai annoncé avoir développé l'odeur de la créosote dans le goudron de la houille, mais c'est seulement après y avoir fait passer un courant de chlore; j'ai pris sans doute alors l'odeur de l'acide chlorophénisique, que je ne connaissais pas, pour celle de la créosote; et même c'est cette analogie d'odeur qui m'a porté plus tard à comparer l'analyse de l'acide chlorophénisique avec celle de la créosote, et à faire les rapprochemens que je viens d'indiquer. Pour vérifier ces hypothèses, j'ai acheté de la créosote, et j'ai voulu prendre d'abord son poids atomique, en la combinant avec la potasse; mais elle était tellement impure, que 10 grammes de créosote ne m'ont pas donné un décigramme de la combinaison cristallisée signalée par M. Reichenbach; j'ai dû renoncer à faire des recherches sur ce sujet.

Acide chlorophénèsique.

La première fois que j'obtins cet acide à l'aide du carbonate de soude, j'y fis peu attention, parce que je le regardais comme une espèce d'huile simplement soluble dans l'ammoniaque, et je négligeai de recueillir convenablement tout celui que j'avais obtenu; mais l'analyse de l'acide chlorophénèsique ayant jeté quelque intérêt sur les matières que renferme le goudron, je repris ce qui me restait d'acide chlorophénèsique pour l'examiner et je le purifiai par la distillation. Il est huileux, il possède une odeur semblable à celle du précédent, et il

est volatil sans décomposition. L'eau ne le dissout pas, mais il est excessivement soluble dans l'alcool et l'éther. Avec l'acide nitrique bouillant, il donne une matière cristalline très volatile, qui est probablement la même que celle que l'on obtient avec l'acide chlorophénisique. Si, sur l'acide huileux, on verse de l'ammoniaque liquide, il se solidifie subitement en une matière cristalline. La combinaison exposée à l'air perd peu à peu l'ammoniaque qu'elle renferme, et elle redevient huileuse; elle se solidifie de nouveau quand on y ajoute de l'ammoniaque; ce sel est soluble dans l'eau. Je ne puis pas regarder le traitement par le carbonate de soude comme ayant été suffisant pour purifier l'acide chlorophénèsique; aussi l'analyse que j'en donne ne pourrait conduire au résultat calculé que j'adopte sans les considérations que j'y ajoute.

0gr,3465 d'acide chauffés avec l'oxide de cuivre m'ont donné

0gr,5200	d'acide carbon. renferm.	0,14378	de carbone,
0gr,0880	d'eau	» 0,00977	d'hydrog.

Une autre portion d'acide chauffée avec de la chaux m'a donné, avec le nitrate d'argent, une quantité de chlorure d'argent correspondant à 43,00 de chlore.

Ces nombres peuvent conduire à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{24}........	917,16	42,35	41,49
H^{10}........	62,50	2,88	2,82
Cl^{4}........	885,28	40,89	43,00
O^{5}........	300,00	13,88	12,69
	2164,94	100,00	100,00

Si on suppose que, comme l'acide chlorophénèsique, celui-ci renferme un atome d'eau, la formule devient :

$$C^{24}\,H^{8}\,Cl^{4}\,O^{2} + H^{2}\,O.$$

Il est inutile d'entrer dans des détails sur l'origine et la manière de représenter cet acide, on voit que les raisonnemens que j'ai faits sur le précédent s'appliquent exactement à celui-ci, qui dérive également de la benzine.

Mais son analyse m'a donné 2 pour 100 de chlore de plus, et un centième de carbone de moins que le résultat calculé ; cette différence peut très bien s'expliquer, car j'ai vu que l'acide sur lequel j'ai opéré avait laissé déposer, au bout de plusieurs semaines, un peu d'acide chlorophénèsique, qui est plus riche en chlore et plus pauvre en carbone. Je ferai remarquer, d'un autre côté, que l'analyse de l'acide chlorophénisique m'a au contraire donné un peu plus de carbone et un peu moins de chlore que le résultat calculé ; cette différence s'explique de même, en supposant, ce qui est très probable, que l'acide solide renfermait encore un peu d'acide huileux.

La formule de l'acide huileux montre évidemment que le chlore, en agissant sur le goudron, le forme avant l'acide solide, et qu'un excès de chlore doit le transformer dans ce dernier ; il suffit en effet pour cela de lui enlever H^{2} et de le remplacer par Cl^{2}. Je me suis empressé d'essayer cette transformation en faisant passer un courant de chlore dans l'acide huileux légèrement chauffé ; il s'est dégagé de l'acide hydrochlorique, et j'ai obtenu une huile épaisse qui s'est solidifiée par l'ammoniaque ; en faisant bouillir le sel avec de l'eau, la majeure partie

s'est dissoute, et il est resté une matière brune analogue à celle qu'on obtient en faisant passer du chlore sur l'acide solide ; l'acide nitrique versé dans la dissolution ammoniacale a donné un précipité qui renfermait de l'acide chlorophénisique mêlé d'acide chlorophénèsique.

En retournant le raisonnement précédent, on voit que si de l'acide chlorophénisique on pouvait enlever deux atomes de chlore et les remplacer par deux atomes d'hydrogène, on retomberait sur l'acide chlorophénèsique. J'ai dit plus haut que le chlorophénisate d'ammoniaque distillé donnait un mélange des deux acides et du gaz azote. Pour que cette transformation ait lieu, il faut qu'une portion de l'ammoniaque soit décomposée, qu'une partie de son hydrogène enlève du chlore pour former de l'acide hydrochlorique, et par conséquent de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et qu'une autre partie de son hydrogène remplace, dans l'acide chlorophénisique, le chlore enlevé, pour régénérer l'acide huileux. Cette transformation me fait penser que, pour préparer l'acide huileux, il faudrait faire passer peu de chlore dans le goudron, et qu'il en faudrait au contraire un excès pour obtenir l'acide cristallisé.

Les conclusions auxquelles ces acides m'ont conduit sont assez importantes pour exiger une étude plus approfondie de leurs réactions ; j'aurais désiré reprendre ce sujet, mais il fallait de nouveau se plonger dans des odeurs insupportables ; et d'ailleurs, je n'ai plus d'emplacement convenable pour répéter de pareilles expériences. Il y a quatre ans que j'ai préparé ces acides, mais alors j'avais à ma disposition le laboratoire et la

cour de l'école centrale, et je n'avais pas de voisins à incommoder.

Chlorophénise.

Comme on vient de le voir, j'ai été conduit à admettre que la chlorobenzone et l'acide chlorophénisique renfermaient le même radical. Dans ma théorie des *radicaux dérivés*, j'ai établi la proposition suivante: *si le chlore est placé au delà du radical, on pourra l'enlever par la potasse, et non s'il est dans le radical.* Puisque j'ai représenté la chlorobenzone par l'arrangement suivant $C^2\ H^6\ Cl^6 + H^6\ Cl^6$, il faut donc que, en la traitant par la potasse, on puisse lui enlever $H^6\ Cl^6$, et obtenir le radical $C^{24}\ H^6\ Cl^6$. Pour vérifier cette conjecture, j'ai distillé de l'acide benzoïque avec un excès de chaux hydratée pour obtenir la benzine; j'ai rectifié celle-ci par la distillation, j'ai introduit le produit distillé dans un flacon plein de chlore gazeux, et j'ai exposé le tout au soleil; au bout de quelques instans il s'est formé des cristaux, mais ils n'étaient pas accompagnés de la matière rougeâtre signalée par MM. Mitscherlich et Péligot. J'ai purifié les cristaux par un lavage à l'alcool froid, et je les ai fait dissoudre dans l'alcool bouillant; par le refroidissement j'ai obtenu des cristaux qui différaient tellement par leur point de fusion de ceux obtenus par M. Péligot, que j'ai cru devoir en faire l'analyse.

$0^{gr},500$ de cristaux brûlés par l'oxide de cuivre m'ont donné

$0^{gr},4515$ d'acide carbon. renferm. 0,12484 de carbone,
$0^{gr},1030$ d'eau » 0,01143 d'hydrog.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{24}	917,16	25,16	24,967
H^{12}	75,00	2,06	2,285
Cl^{12}	2655,84	72,78	72,748
	3648,00	100,00	100,000

Cette formule est bien celle qui a été donnée par M. Péligot ; mais, suivant ce chimiste, la chlorobenzone fond à 50°, et les cristaux que j'ai obtenus fondaient entre 135 et 140°.

Ne sachant d'où provient cette différence, je vais en tout cas décrire la forme des cristaux que j'ai obtenus : Ce sont des prismes droits très aplatis, à base rhombe, mais dont la grande diagonale de la base est au moins huit à dix fois plus grande que la petite ; les deux arêtes aiguës verticales sont légèrement tronquées, et chacune d'elles est remplacée par trois facettes, l'une parallèle à l'axe et les deux autres également inclinées sur lui ; ces cristaux, placés de manière que le rayon visuel soit perpendiculaire au plan qui passe par l'axe du cristal et les grandes diagonales des rhombes, paraissent semblables à un long rectangle dont les quatre angles sont coupés, et dont les milieux des deux grands côtés sont réunis par une petite ligne. Il n'est pas inutile de faire remarquer que la chlorobenzone possède des propriétés physiques très analogues à celles du perchloronaphtalèse, et que l'analyse en centièmes de ces deux corps, est presque exactement la même ; le traitement par la potasse en dissolution dans l'alcool suffira pour les distinguer.

J'ai introduit ces cristaux dans un tube bouché, et je les ai fait bouillir avec une dissolution de potasse dans l'alcool ; au bout de quelques minutes, j'ai versé de l'eau dans le tube pour dissoudre le chlorure de potassium ; il s'est précipité une matière huileuse, que j'ai traitée une seconde fois par la potassse ; j'ai précipité de nouveau l'huile par l'eau, je l'ai mise en contact avec du chlorure de calcium, et je l'ai distillée. N'en ayant préparé que ce qu'il fallait pour en faire l'analyse, je ne puis qu'indiquer ses principales propriétés ; elle est incolore, plus pesante que l'eau, volatile sans décomposition, soluble dans l'alcool et l'éther, inattaquable par l'acide nitrique, le chlore et par la potasse.

0gr,393 soumis à l'analyse ont donné
0gr,567 d'acide carbon. renferm. 0,15678 de carbone,
0gr,061 d'eau » 0,00677 d'hydrogène.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{24}.......	917,16	40,20	39,89
H^{6}.......	37,50	1,64	1,72
Cl^{6}.......	1327,92	58,16	58,39
	2282,58	100,00	100,00

qui est celle du radical que j'ai admis dans l'acide chlorophénisique et dans la chlorobenzone, et que je nomme chlorophénise.

Je ferai remarquer, sans y attacher beaucoup d'importance, que la chlorophénise et la chloronaphtalose sont deux radicaux qui renferment l'un et l'autre des quantités d'hydrogène et de chlore nécessaires pour former de l'acide hydrochlorique, et que tous les deux

sont inattaquables par le chlore, la potasse et l'acide nitrique.

On a vu que, dans la préparation des acides chlorophénèsique et chlorophénisique, il restait, après le traitement de l'huile par l'ammoniaque, une matière huileuse brute; j'ai distillé celle-ci, et j'ai recueilli à part la dernière portion; en faisant refroidir celle-ci, il s'est déposé une matière cristallisée en aiguilles, qui m'a offert tous les caractères de la chloronaphtalose.

Je donne le nom de phène au radical fondamental des acides précédens (de φαινω, j'éclaire), puisque la benzine se trouve dans le gaz de l'éclairage. J'ai rejeté le nom de benzine parce que je crois que tout hydrogène carboné doit porter un nom isolé, indépendant; et parce qu'il est impossible de faire dériver des noms de benzine sans les confondre avec les nombreuses combinaisons du benzoïle.

D'ailleurs, les rapprochemens que j'ai faits entre l'acide chlorophénisique et la benzine ne sont encore que des hypothèses; on peut donc, en attendant qu'elles soient confirmées, conserver à la benzine son nom, sauf plus tard à le changer.

Pour former les noms des dérivés du phène, j'ai suivi la nomenclature que j'ai proposée pour les combinaisons du naphtalène, c'est-à-dire que lorsque, dans le radical, un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent d'oxigène, de chlore, etc., le nom de la combinaison se termine en *a*, en *e*, *i*, *o*, *u*, s'il y a 2, 3, 4, 5 équivalens d'hydrogène substitué. A l'aide de cette nomenclature, on peut indiquer la formule d'un corps en connaissant son nom et réciproquement.

Formule générale des radicaux dérivés du Phène
$C^{24} (H, Ch, Br, O^{1}/^{2} \text{ etc.})^{12}$.

Phène	$C^{24} H^{12}$	
Hydrate.	$C^{24} H^{12} + H^{4} O^{2}$	
Phénase.	$C^{24} H^{10} O$	inconnu.
Nitrophénase.	$C^{24} H^{10} O + Az^{2} O^{5}$	
Chlorophénèse	$C^{24} H^{8} Cl^{4}$	inconnu.
Acide chlorophénèsique.	$C^{24} H^{8} Cl^{4} + O^{2}$	
Chlorophénise.	$C^{24} H^{6} Cl^{6}$	
Hydrochlorate de *id*. . . .	$C^{24} H^{6} Cl^{6} + H^{6} Cl^{6}$	
Acide chlorophénisique. .	$C^{24} H^{6} Cl^{6} + O^{2}$	

Sur la Présence de l'Eau dans les Sulfates comme principe constituant;

Par Thomas Graham,
Vice-président de la Société philosophique de Glasgow.

Il n'est peut-être pas sans utilité de spécifier quelques unes des fonctions que l'on s'accorde déjà à faire remplir à l'eau dans la constitution des sels hydratés.

Tout sel ammoniacal proprement dit, formé par un acide oxigéné, contient un atome d'eau, et ne peut pas exister sans lui. L'état de combinaison de l'eau est particulier, et on se l'est représenté en supposant que les élémens de l'ammoniaque s'unissent à l'hydrogène de

l'eau se forment un nouveau composé radical
donné le nom d'ammonium, tandis que l'o
… avec ce radical et forme l'oxide d'am
De là vient que le nitrate d'ammoniaque, au se
les élémens d'un atome d'acide nitrique, d'am
et d'eau, est regardé comme un nitrate anhydre
d'ammonium, et correspond au nitrate d'oxide d
sium. Mais le but de ce mémoire n'est pas de
particulièrement l'état de l'eau dans les sels
eaux.

Nous trouvons souvent l'eau dans les cristaux
tains sels, retenue par une faible force d'affinité,
lui donnons le nom d'eau de cristallisation. Le n
d'atomes d'eau que retient ainsi un sel en se sépa
cristaux de sa dissolution est influencé par la temp
ture et d'autres causes légères. Cette eau est géné
ment regardée comme un principe constituant qui
pas nécessaire aux sels, en raison de la facilité avec
quelle elle peut en être chassée par la chaleur, et
la circonstance que beaucoup de sels, ordinairement
dratés, peuvent aussi exister sans eau et cristallisés.

Dans les hydrates des alcalis caustiques et des terres
l'eau est retenue par une puissante affinité, et on suppos
qu'elle leur est combinée à la manière d'un acide. Dans
ces hydrates, l'eau joue le rôle d'un acide.

Dans les cas des hydrates des acides, on a présumé que
la portion de l'eau que la chaleur ne peut en séparer, ou
que ces acides retiennent avec une grande énergie, est
pour eux une base; mais cependant on ne s'est occupé
que légèrement de ce sujet. C'est ainsi que l'on regarde
comme un sulfate d'eau, l'acide sulfurique du commerce

centré, lequel contient un atome d'eau. De
ns le cas d'un sur-sel, tel que le bisulfate de
a le bitartrate de potasse, le seul atome d'eau
ait être uni au sel d'une manière permanente,
rdé depuis long-temps par nos théoriciens les
ingués comme essentiel à la constitution du sel,
admis la possibilité que ces produits fussent des
bles; de sorte que le bisulfate de potasse serait
ate de potasse combiné avec du sulfate d'eau, et le
te de potasse, un tartarte de cette même base com-
vec du tartrate d'eau.
s une publication précédente, j'ai développé pour
de l'acide phosphorique, cette manière de considé-
présence de l'eau. Cet acide est capable de se com-
r à l'eau en trois diverses proportions; et le nombre
omes d'eau avec lequel l'acide phosphorique se com-
e en une fois dépend de circonstances qui sont main-
nt comprises. Que l'eau fait fonction de base dans
différens hydrates, c'est un résultat qui se déduit de
u'en les traitant par un alcali, l'eau est constamment
placée par une quantité d'alcali chimiquement équi-
nte à celle de l'eau. Par le nitrate d'argent, on ob-
t le même précipité dans un phosphate de soude que
s le phosphate d'eau correspondant; la composition
précipité étant dans les deux cas déterminée par la
ne double décomposition. Ce qu'il y a de particulier
acide phosphorique, c'est qu'il est capable de s'unir
eau comme base dans plusieurs proportions; tandis
tous les autres acides ne s'y combinent que dans une
e proportion, du moins à en croire nos connais-
ces actuelles. Ces découvertes sur l'acide phosphori-

que et ses sels ont complétement dérangé les idées qu'on se formait ordinairement sur la constitution des sels. Ceux qu'on appelait biphosphate, phosphate et sous-phosphate de soude, sont tous des sels tribasiques. La dénomination généralement reçue de sur-sel n'est applicable à aucun d'eux.

Dans certains sels, j'ai trouvé plus tard que l'eau existait à un état différent, lequel n'était pas déterminé par le véritable rôle de base, en ce que cette eau pouvait être remplacée par un sel, et non pas par une base alcaline. L'objet de ce mémoire est particulièrement de faire ressortir cette nouvelle fonction de l'eau comme principe cristallisant de certains sels.

J'avais attribué à l'existence d'eau basique dans le phosphate de soude, la tendance que possède ce sel à se combiner avec une dose additionnelle de soude, et à former un sous-sel. Une question, qui se présente d'elle-même, fut celle de savoir s'il y avait quelque chose de semblable dans la constitution des sels qui ont une tendance à se combiner avec d'autres pour former des sels doubles. Ceux qui se combinent le plus volontiers sont les sulfates, et par conséquent je dirigeai sur eux mes recherches. Leur résultat fut celui-ci : dans la classe bien connue des sulfates de magnésie, de zinc, fer, manganèse, cuivre, nickel et cobalt, qui tous cristallisent avec cinq ou sept atomes d'eau, il est démontré qu'un atome est combiné au sel avec plus d'énergie que les quatre ou six autres, lesquels généralement peuvent être éliminés par la chaleur au dessus du point de l'ébullition de l'eau; tandis que le dernier atome demande uniformément une chaleur de plus de 204°,2 C. pour son expulsion; de

sorte qu'il paraît être comme essentiel à l'existence du sel.

Par exemple, la constitution du sulfate de zinc cristallisé peut s'exprimer ainsi :

$$\dot{Zn}\,\dddot{S}\,\dot{H} + \dot{H}^6;$$

(dans de semblables formules, je place toujours en tête le principe basique ou le plus positif, conformément à la règle prescrite par Berzélius) ; ce qui représente les sept atomes partagés en un atome d'eau, qui est essentiel à la constitution du sel tel que nous le connaissons, et en six atomes qui ne le sont pas. A cette dernière quantité d'eau nous pouvons donner le nom d'eau de cristallisation. Maintenant, dans le sulfate double de zinc et de potasse, l'atome d'eau unique en question appartenant au sulfate de zinc, est remplacé par un atome de sulfate de potasse, et les six atomes d'eau de cristallisation restent en combinaison. Le sulfate de magnésie se combine avec celui de potasse de la même manière, aussi bien que tous les autres sels de cette classe. Ainsi la constitution du sulfate de zinc et de potasse cristallisé, que l'on peut prendre pour type de cette famille de sels doubles, peut se représenter par la formule suivante :

$$\dot{Zn}\,\dddot{S}\,(\dot{K}\,\dddot{S}) + \dot{H}^6;$$

laquelle diffère de la précédente par cela seul que le signe ($\dot{K}\,\dddot{S}$) du sulfate de potasse est substitué au signe ($\dot{H}$) de l'eau essentielle.

En examinant en même temps les persulfates, on a été amené à conclure inévitablement qu'ils sont aussi

des sels doubles ; que le bisulfate de potasse, par exemple, est un sulfate d'eau et de potasse, et que sa formule est celle-ci :

$$\dot{H}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S}),$$

avec ou sans addition d'eau de cristallisation. Il y a également quelque chose de semblable dans la constitution de l'acide sulfurique hydraté, pour produire un sel double comme dans le cas du sulfate de zinc. L'acide sulfurique hydraté de 1,78 de densité renferme deux atomes d'eau et peut cristalliser à la température de 4°,44 C. C'est le seul hydrate cristallisable d'acide sulfurique que l'on connaisse. On peut le représenter par la formule

$$\dot{H}\dddot{S}\dot{H},$$
$$\dot{Zn}\dddot{S}\dot{H},$$

comparable à celle du sulfate de zinc. Ce second atome d'eau, dans l'acide sulfurique hydraté, peut être remplacé par un sel, le sulfate de potasse, et le bisulfate résulte de cette substitution. Mais le premier atome d'eau dans l'hydrate de l'acide ne peut être remplacé que par un alcali ou une véritable base.

On peut maintenant dire pour quelle raison il n'existe pas de persulfate de magnésie, de zinc, etc. Un bisulfate de magnésie serait un composé de sulfate d'eau et de sulfate de magnésie d'après notre manière de considérer les persulfates. Or, le sulfate de magnésie et le sulfate d'eau sont des corps de constitution analogue ou de la même catégorie ; de sorte qu'ils doi-

vent nécessairemeut avoir peu de disposition à se combiner pour former un nouveau composé comme le font le sulfate de zinc et celui de magnésie.

Sulfate d'eau $\dot{H}\dddot{S}\dot{H}$. — *Acide sulfurique à* 1,78 *de densité.*

Il paraît donc que, dans l'exposition des relations qui existent entre les sulfates, nous pouvons prendre ce corps, le sulfate d'eau, comme notre point de départ. Des deux atomes d'eau qu'il contient, celui qui sert de base ne peut être séparé de l'acide à moins d'employer contre lui une base plus puissante. Le second atome d'eau peut être chassé par la chaleur, pourvu qu'elle ne soit pas au dessous de 200°,4 C., et être réabsorbé avec une grande avidité.

J'ai trouvé que de l'acide sulfurique dilué peut être concentré à une température qui n'excède pas 193°,3 sans que l'on perde la moindre quantité d'acide; et la quantité d'eau qu'il retient est réduite à deux atomes très exactement. C'est en effet un moyen précis d'obtenir le sulfate d'eau défini avec son second atome d'eau essentiel; composé que l'on peut maintenir à 193°,3 C. ou 200° sans qu'il soit éprouvé de perte. J'ai observé une quantité d'eau très rapprochée de ces deux atomes, même dans le cas d'un acide dilué qui avait été concentré à une température qui ne dépassait pas 148°,8 C. Mais de 204°,4 C. à 210° C. cet hydrate commence à se décomposer, et une portion de l'acide distille avec l'eau. Cependant, en opérant cette distillation dans le vide, à cette der-

nière température il ne perd que de l'eau pendant quelque temps.

Dans une expérience, une petite quantité d'acide sulfurique dilué a été amenée par la concentration, à trois atomes d'eau, en employant une température qui ne dépassait pas 100°. On le maintint à cette température dans le vide pendant quarante heures. Il était formé de 100 parties d'acide sec combiné avec 68,07 d'eau. Pour 3 atomes le calcul donnerait 67,32.

L'acide concentré du commerce, qui est un sulfate d'eau défini, ne se congèle pas, d'après le docteur Thompson, sans un second atome d'eau, à une température de — 37°7. A de l'acide sulfurique de 1,78 j'ai ajouté de l'eau dans la proportion de deux, quatre ou six atomes ; mais tous ces hydrates sont restés liquides en les tenant pendant quelque temps à la température de —17°,6 C. Le sulfate anhydre de magnésie ou de zinc ne se dissout jamais *comme tel* dans l'eau, et ne fournit aucun caractère chimique. Il faut toujours qu'il soit combiné avec son atome d'eau essentiel ou avec quelque chose d'équivalent, et c'est le composé qui est soluble, etc. Il en est de même avec le sulfate d'eau ou l'acide sulfurique concentré ($\dot{H}\,\dddot{S}$). Relativement aux caractères chimiques, c'est un *corps incomplet*. Il y a un *hiatus* dans sa constitution qu'il faut remplir. Lorsqu'il se dissout dans un menstrue quelconque, on peut être certain qu'il vient de prendre son second atome d'eau, ou quelque chose qui en tient lieu. De là une série de réactions de l'acide sulfurique, qui sont particulières à ses divers états de concentration, tant sur l'alcool que sur une foule de corps organiques. Mais j'aurai occasion de revenir sur

cet objet en parlant du sulfate de chaux, corps qui est encore plus remarquable que le sulfate d'eau.

Sulfate d'eau avec sulfate de potasse $\dot{H}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S})$. *Bisulfate de potasse.*

De tous les sulfates, les sulfates acides ou bisulfates de potasse et de soude sont ceux qui s'éloignent le moins du sulfate d'eau primaire. Dans l'un des cas, nous avons simplement du sulfate de potasse, et dans l'autre, du sulfate de soude substitué à l'atome d'eau essentiel du sulfate d'eau. Il n'y avait d'eau de cristallisation dans aucun des échantillons de ces sels que j'ai eu occasion d'examiner, et la preuve qu'on a donnée de sa présence accidentelle est très douteuse. Les cristaux pouvaient être chauffés à une température de 148°,8 C. sans perdre rien de leur transparence; leur point de fusion n'était pas au dessous de 315° C., et dans cette fusion ils ne perdaient rien, si ce n'est des traces d'eau retenue mécaniquement. En chauffant un bisulfate à une chaleur voisine du rouge, on chasse une portion du sulfate d'eau. Je doute fortement que l'eau se dégage toujours dans une circonstance semblable sans être accompagnée d'acide sulfurique, ainsi que Berzélius paraît le penser. On sait bien que le sulfate d'eau n'est pas entièrement chassé de ces sels par la chaleur seule, même la plus intense. Cependant le sulfate d'eau abandonne le sulfate de soude avec beaucoup plus de facilité qu'il ne fait pour le sulfate de potasse.

On doit faire cristalliser ces sulfates dans des dissolutions concentrées à une haute température; car leurs solutions sont très disposées à se décomposer à une basse

température, le sulfate neutre cristallisant et abandonnant dans la dissolution le sulfate d'eau avec l'eau essentielle. J'ai souvent observé cette décomposition même dans des dissolutions qui contenaient un grand excès d'acide sulfurique. Ainsi donc, à de basses températures, l'affinité du sulfate d'eau pour son second atome d'eau l'emporte sur son affinité pour le sulfate de potasse. Des cristaux de bisulfate de soude pesés et soumis à la pression dans du papier brouillard peuvent subir la même décomposition si l'air est humide, et souvent, dans les vingt-quatre heures, ils abandonnent au papier une grande partie de leur sulfate d'eau. Il faut tenir compte de cette circonstance dans la préparation des bisulfates pour les analyses. La facilité avec laquelle l'eau décompose ces sels s'accorde bien avec leur manière de se comporter avec le sulfate d'eau dont nous avons supposé l'existence. Les sulfates de zinc, de magnésie, etc., peuvent séparer le sulfate d'eau de ces sels et prendre sa place à une température voisine du rouge.

J'ai observé que le bisulfate de soude est plus porté à se décomposer lorsqu'il est dissous dans l'eau que le bisulfate de potasse. Les sels doubles de sulfate de soude avec le sulfate de magnésie, etc., sont aussi beaucoup moins stables que les sels doubles correspondans qui contiennent du sulfate de potasse. Je crois même que les premiers se décomposent lorsqu'ils sont dissous dans l'eau.

Sulfate de potasse, sulfate de soude; $\dot{K}\,\dddot{S}$, $\dot{Na}\,\dddot{S}$.

Ces sels diffèrent des autres sulfates en ce qu'ils n'ont pas d'eau essentielle.

Des dix atomes d'eau avec lesquels le sulfate de soude cristallise, pas un n'est essentiel à sa constitution. Il les perd tous à une température qui n'excède même pas 8° C., lorsqu'on tient les cristaux de ce sel pendant cinq jours dans le vide au dessus de l'acide sulfurique. La régularité des progrès de la dessiccation du sel, que l'on observe en le pesant de temps en temps, a prouvé qu'aucune portion de l'eau qu'il renfermait n'était fortement retenue. On sait que le sulfate de soude cristallise anhydre du sein d'une dissolution bouillante.

Sulfate de zinc avec eau essentielle $\dot{Zn}\,\dddot{S}\,\dot{H} + \dot{H}^6$. *Sulfate de zinc.*

Dans le sulfate de zinc nous trouvons l'atome d'eau basique contenu dans le sulfate d'eau, remplacé par de l'oxide de zinc ; tandis que le second atome d'eau y reste; et six atomes d'eau sont inhérens à ce composé dans les cristaux communs. Placés dans le vide au dessus de l'acide sulfurique, ces cristaux ont perdu six atomes d'eau, et n'en ont retenu qu'un seul. Exposés à l'air à 100° C. les cristaux se sont également rapidement effleuris en ne gardant qu'un atome ; et l'on sait que le sulfate de zinc se dépose d'une dissolution bouillante en grains cristallins qui ne contiennent qu'un atome d'eau. D'autre part, on a trouvé que le sulfate de zinc gardait cet atome uni-

que d'eau à la température élevée de 210° C., et qu'il le perd et devient anhydre à une température qui n'excède pas 238° C. Dans tous ces cas, on a chauffé le sel hydraté dans un tube éprouvette au moyen d'un bain d'huile ou de soudure dont un thermomètre donnait la température. Quel que soit le degré de chaleur auquel on l'ait soumis, sans le décomposer, le sulfate de zinc reprend toujours cet atome d'eau en dégageant de la chaleur lorsqu'on vient à l'humecter.

Sulfate de zinc avec sulfate de potasse $\dot{Zn}\,\dddot{S}\,(\dot{K}\,\dddot{S}) + \dot{H}^{6}$. *Sulfate de zinc et de potasse.*

Dans ce sel double bien connu, nous avons du sulfate de potasse substitué à l'eau essentielle du sulfate de zinc, et les six atomes d'eau de cristallisation lui restent. On le prépare facilement en mêlant ensemble du sulfate de zinc et du sulfate de potasse. On l'obtient aussi en cristaux en ajoutant du sulfate de zinc à une dissolution de bisulfate de potasse ; et dans ce cas on observe une double décomposition intéressante.

Sulfate de zinc avec son eau essentielle	donnent	Sulfate de zinc avec sulfate de potasse.
Sulfate d'eau avec sulfate de potasse		Sulfate d'eau avec eau essentielle.

Lorsqu'on mêle à du sulfate de zinc contenant un seul atome d'eau, du sulfate anhydre de potasse, et que l'on chauffe ce mélange, il devient anhydre à une température bien inférieure à celle qui serait nécessaire pour

déshydrater le sulfate de zinc s'il était seul. C'est un fait qui démontre bien clairement le déplacement de l'atome d'eau par le sulfate de potasse.

Dans le sulfate de zinc et de potasse, les six atomes d'eau entiers sont retenus avec une force considérablement plus grande que dans le sulfate de zinc lui-même; cependant à 121° C., et même lorsqu'on dessèche le sel dans le vide sec à une température qui n'excède pas 26° C., il retient moins d'un atome d'eau. Le sulfate de potasse, dans le sel double, n'agit pas, d'après mes observations, en neutralisant la réaction acide du sulfate de zinc, pas plus que dans d'autres sels doubles.

Sulfate de zinc avec sulfate de soude $\dot{Zn}\dddot{S}(\dot{Na}\dddot{S}) + \dot{H}^4$. *Sulfate de zinc et de soude.*

Je crois que jusqu'à présent on n'a point donné la description de ce sel. J'essayai en vain de le produire en dissolvant ensemble en proportions atomiques du sulfate de zinc et du sulfate de soude; les sels cristallisèrent séparément par un temps chaud comme par un temps froid. Je n'obtins pas de meilleur résultat en ajoutant à chacun des sels un excès de l'autre. Il paraît donc que le sulfate de soude ne déplace pas l'eau essentielle du sulfate de zinc avec autant de facilité que celui de potasse. Mais je réussis à obtenir le sel que je désirais par un procédé de double décomposition que fournit la considération des rapports des sulfates. J'ai fait un mélange en proportions atomiques de deux solutions, l'une de bisulfate de soude, et l'autre de sulfate de zinc. Le sulfate de zinc et de soude se sépara de ce mélange graduellement, dans l'espace

d'un jour ou deux, en laissant de l'acide sulfurique en dissolution.

Sulfate de zinc avec eau essentielle Sulfate de soude avec sulfate d'eau	donnent	Sulfate de zinc avec sulfate de soude. Sulfate d'eau avec eau essentielle.

Ce sel se dépose en tables bien déterminées, d'un forme particulière; ces cristaux sont souvent assemblés en groupes. La meilleure manière de l'obtenir est d'évaporer les deux dissolutions au dessus de l'acide sulfurique sans s'aider de la chaleur. On ne peut le redissoudre dans l'eau pure sans le décomposer; ce qui explique l'impossibilité de le produire par le procédé direct. Les cristaux contiennent quatre atomes d'eau et sont presque aussi déliquescens que le nitrate de soude dans une atmosphère humide. Le sel anhydre entre en fusion au rouge naissant, comme tous les autres sulfates doubles; il ne dégage point de vapeurs acides. Le sel fondu se solidifie par le refroidissement sous forme d'une masse blanche et opaque.

Sulfate de cuivre avec eau essentielle $\dot{Cu}\,\dddot{S}\,\dot{H} + \dot{H}^4$.

Sulfate de cuivre.

Les cristaux bleus rhomboïdaux du sulfate de cuivre ordinaire renferment cinq atomes d'eau, dont quatre sont facilement éliminés en séchant le sel à l'air à la température de 100° C. Cette opération lui fait perdre sa couleur; il devient blanc verdâtre. Le sulfate de cuivre à un atome d'eau a été aussi obtenu en cristaux par le docteur Thompson, qui lui a donné le nom de sulfate vert de cuivre. A une température de 221° à 243° C., le

sulfate de cuivre perd son cinquième atome d'eau ou son atome d'eau essentielle, et il se présente sous forme d'une poudre d'un blanc pur. Lorsqu'on verse quelques gouttes d'eau sur du sulfate de cuivre anhydre, il se délite et devient bleu; la chaleur qui se dégage dans cette réaction est assez grande pour mettre l'eau en ébullition. Dans un cas, j'ai observé qu'elle s'élevait à 135° C.

Sulfate de cuivre avec sulfate de potasse $\dot{Cu}\,\dddot{S}\,(\dot{K}\,\dddot{S}) + \dot{H}^6$. *Sulfate de cuivre et de potasse.*

On peut former ce sel en faisant un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate ou bisulfate de potasse, pris tous deux en proportions atomiques. Séché à l'air libre, il perd six atomes d'eau, et devient tout-à-fait anhydre à une température qui ne dépasse pas 132° C. Une série d'expériences sur la composition de ce sel hydraté, dans des circonstances différentes, a démontré les faits suivans : que le sel a une tendance à retenir deux atomes d'eau lorsqu'on le dessèche à l'air libre à 100° C.; qu'on enlève au sel une plus grande quantité d'eau de cristallisation en le séchant dans le vide sec, sans le secours d'une chaleur artificielle, qu'en le desséchant à 100° C. sous la pression atmosphérique; et que l'eau mécaniquement retenue par ses cristaux peut dépasser les trois centièmes de leur poids.

Le sel séché à 100° C. et au bain-marie pendant trois jours jusqu'à ce que son poids ne variât plus, a été trouvé composé de 100 de sel anhydre et de 11,7 d'eau.

Séché à 114° C. au bain de nitre pendant trois jours, il a donné pour 100 de sel anhydre 10,74 d'eau;

Tenu dans le vide sec pendant sept jours, le thermomètre étant entre 18 et 23° C. et le poids ne changeant plus, on a trouvé 100 de sel anhydre et 7,09 d'eau;

Des cristaux pesés et séchés rapidement à 26° C., de manière à ne pas altérer l'éclat du cristal entier, ont retenu 32,25 d'eau pour 100 de sel anhydre;

Les mêmes cristaux non privés de l'eau qu'ils retenaient mécaniquement par le traitement précédent ont conservé 36,22 d'eau;

Un composé de sulfate de cuivre et de potasse avec deux atomes d'eau (par la théorie), serait composé de 10,77 d'eau, et de 100 de sel anhydre;

Un composé des mêmes sels avec six atomes d'eau (par la théorie), serait composé de 32,33 d'eau et de 100 de sel anhydre.

J'ai confirmé l'observation faite par Berzélius, qu'une dissolution concentrée de ce sel, soumise à l'ébullition, laisse déposer un sous-sel insoluble contenant du sulfate de potasse, mais qu'on décompose en le lavant; de sorte qu'on ne peut l'obtenir dans un état convenable pour l'analyse. Mais les cristaux du sel double, après avoir été chauffés à 100° C., sont tout-à-fait solubles; de sorte qu'ils ne subissent pas le même changement que leur solution à cette température.

Ce sel double conserve sa couleur bleue après avoir été fondu à une chaleur rouge; il ne devient pas blanc comme le sulfate de cuivre. Il paraît donc que, pour être colorés, les sels de l'oxide noir de cuivre ont besoin qu'on leur ajoute un autre corps constituant, comme de l'eau essentielle, du sulfate de potasse ou de l'ammoniaque.

Sulfate de manganèse avec de l'eau essentielle
$\dot{Mn}\,\dddot{S}\,\dot{H} + H^4$. *Sulfate de manganèse.*

En chauffant les cristaux de ce sel à l'air libre et à la température de 114° C., les cinq atomes d'eau qu'il contient ont été réduits à un peu plus d'un atome ; tandis qu'à une température de 210° C., il a retenu exactement une proportion d'eau. Des cristaux couleur de chair, desséchés dans le vide, par un temps chaud, sans le secours d'une chaleur artificielle, ont perdu un peu plus de trois proportions d'eau.

Une croûte cristalline de sulfate de manganèse, qui s'était déposée d'une solution chaude, s'est trouvée contenir trois atomes d'eau. On sait qu'il se sépare également d'une dissolution bouillante, avec un seul atome d'eau, qui est celui d'eau essentielle. On a donc du sulfate de manganèse sans eau de cristallisation, et avec deux, quatre et six atomes d'eau de cristallisation.

Le sulfate de manganèse et de potasse ne cristallise pas en faisant un mélange des solutions des deux sels qui le constituent ; c'est ce que M. Mitscherlich avait déjà observé. Le sulfate de manganèse et de soude a été obtenu dans des circonstances analogues avec le sulfate de zinc et de soude ; on ne l'a pas examiné.

Sulfate de fer avec eau essentielle $\dot{Fe}\,\dddot{S}\,\dot{H}^6$.
Sulfate de fer.

Des sept atomes d'eau que renferment ses cristaux, 5,48 leur sont enlevés dans le vide sec ; six à 114° C. et

probablement aussi à de plus basses températures. Ce sel retient un atome d'eau essentielle jusqu'à une température de 279° C. Mais avec des précautions convenables on peut le rendre tout-à-fait anhydre sans perdre une quantité d'acide appréciable.

Sulfate de fer avec sulfate de potasse $\dot{Fe}\dddot{S}(\dot{K}\dddot{S}) + \dot{H}^{6}$.
Sulfate de fer et de potasse.

La chaleur du bain de sable est suffisante pour rendre ce sel anhydre ; tandis que cette température n'a point eu d'action sur l'atome d'eau essentielle du composé précédent. On a reconnu que le sulfate de nickel et celui de fer se correspondent exactement quant aux températures auxquelles ils perdent leur eau de cristallisation et leur eau essentielle ; et dans le cas où ces deux sels étaient unis à du sulfate de potasse, il a fallu pour les rendre anhydres une température bien plus élevée que dans le cas où l'on avait affaire au sel double de zinc correspondant.

Sulfate de magnésie avec eau essentielle $\dot{Mg}\dddot{S}\dot{H} + \dot{H}^{6}$.
Sulfate de magnésie.

Le sulfate de magnésie retient un atome d'eau à la température de 238° C., mais les six autres ne peuvent être entièrement éliminés à l'air libre et à 132° C. Cependant ce sulfate est remarquable par sa tendance à retenir deux atomes d'eau, en quoi il ressemble à celui de chaux. Desséchés à 100° C. à l'air libre, ses cristaux, dans plusieurs expériences, ont conservé un peu plus de deux atomes d'eau. En les desséchant dans le vide sec, cette eau a été réduite à deux proportions.

Le sulfate de magnésie et d'ammoniaque préalablement desséché à 100° C. perd ses six proportions d'eau et devient anhydre lorsqu'on le tient pendant une heure à une température n'excédant pas 132° C. Naturellement il retient l'atome d'eau qui est essentiel à la constitution des sels ammoniacaux. Il a fallu une température un peu plus élevée pour priver le sulfate de magnésie et de potasse de toute son eau de cristallisation.

Sulfate de chaux hydraté $\dot{Ca}\,\dddot{S}\,\dot{H} + \dot{H}$.

Le seul hydrate de sulfate de chaux cristallisé que l'on connaisse contient deux atomes d'eau. On le trouve natif à l'état de gypse et de sélénite. Un poids connu de sélénite ne perd rien ou peu de chose à l'air libre et à 100° C. De l'eau commence à s'en dégager à une température très peu plus élevée ; mais tant qu'elle ne dépasse pas 132° C., on ne parvient pas à l'éliminer complétement. Ce qui indique que le sulfate de chaux hydraté peut contenir un atome d'eau essentielle, c'est l'existence d'un sel double, la glaubérite, composé de sulfate de chaux et de sulfate de soude.

En desséchant le plâtre de Paris pour ses applications dans les arts, on lui laisse un tiers ou un quart de son eau, ce qui le fait prendre plus fortement. Mais j'ai trouvé qu'on peut le rendre tout-à-fait anhydre et cependant lui conserver la propriété de se combiner avec deux atomes d'eau, en le séchant à une température qui n'excède pas 132° C. ; quoique l'hydrate qu'on obtient en le délayant soit dans ce dernier cas plutôt pulvérulent que consistant. Si le gypse a été soumis à une tempéra-

ture plus élevée, comme 148° ou 204° C., il refuse complétement de se combiner avec l'eau, et prend dans les arts le nom de stuc brûlé (*burnt stucco*). Le sulfate de chaux anhydre que l'on rencontre dans la nature présente la même indifférence pour l'eau. On peut considérer l'anhydrite comme le sulfate de chaux cristallisé véritable ou absolu. Quoique le corps qui résulte de l'exposition du sulfate de chaux hydraté à une chaleur de 132° C. ne soit composé que d'acide sulfurique et de chaux, il doit être regardé comme les *débris* du sulfate de chaux hydraté, et distingué du sulfate de chaux absolu qui n'a pas de tendance à se combiner à l'eau. Le premier, que nous pouvons appeler gypse anhydre, est un corps imparfait, comme le sulfate d'eau ou celui de zinc lorsqu'on les a privés de leur eau essentielle.

La considération de ces deux états du sulfate de chaux peut jeter quelque jour sur quelques cas d'isomérisme.

(*Transactions of the royal Society of Edinburgh*, vol. XIII. Lu le 1er décembre 1834.)

Sur les Combinaisons des Alcalis avec l'Acide Carbonique;

PAR HENRI ROSE (1).

Les expériences suivantes ont été faites dans le but de déterminer avec quelle force est retenue dans les bicarbonates alcalins la moitié de leur acide carbonique.

---

(1) Traduit de l'allemand par M. Ph. Walter, docteur en philos.

Oxide potassique et acide carbonique.

I. Le bicarbonate potassique tant cristallisé que réduit en poudre fine, placé dans le vide au dessus d'acide sulfurique pendant 20 heures et au delà, a perdu si peu de son poids, qu'on ne peut attribuer cette perte qu'à un peu d'humidité qui y adhérait probablement. $4^{gr},001$ de cristaux ont perdu $0^{gr},002$; et $1^{gr},427$ de sel réduit en poudre fine ont perdu dans le même temps $0^{gr},003$. La première perte correspond à 0,05 pour 100, la seconde à 0,21 pour 100.

II. Si l'on place le bicarbonate potassique en poudre sous une cloche qui couvre une assiette sur laquelle on a mis une grande quantité d'hydrate potassique, il perd un peu plus de poids que placé dans le vide au dessus de l'acide sulfurique. $1^{gr},905$ de sel réduit en poudre fine ont perdu dans cette expérience après 16 heures, $0^{gr},009$ ou 0,47 pour 100; dans les 16 heures suivantes ils n'ont perdu que $0^{gr},001$.

III. Si on dissout le bicarbonate potassique dans l'eau froide et qu'on place la dissolution à la température ordinaire sous une cloche au dessus d'acide sulfurique, la liqueur perd, en s'évaporant jusqu'à siccité, une quantité considérable d'acide carbonique, mais dans ce cas l'acide carbonique s'en sépare avec les vapeurs d'eau, et on ne voit pas de gaz se dégager en bulles.

$0^{gr},944$ de bicarbonate potassique dissous dans 15 gr. d'eau et évaporés à siccité à une température de 15° à 18° au dessus de l'acide sulfurique, ce qui a eu lieu dans

quelques jours, ont perdu $0^{gr},060$ ou 6,36 pour 100 d'acide carbonique et d'eau de cristallisation.

IV. Si on évapore une dissolution de bicarbonate potassique à la température ordinaire au dessus de l'acide sulfurique, de sorte que l'acide carbonique qui se dégage avec les vapeurs d'eau puisse être absorbé avec facilité par l'hydrate potassique, on peut arriver au point de changer le bicarbonate potassique en carbonate, si on dissout et évapore la masse à plusieurs reprises. $1^{gr},617$ de bicarbonate dissous dans à peu près 31 gr. d'eau froide furent placés sur une petite assiette qui contenait de l'hydrate potassique desséché ; cette petite assiette fut mise dans une autre plus grande qui contenait de l'acide sulfurique concentré, et le tout fut placé ensuite sous une cloche. La dissolution évaporée presque à siccité, la masse fut de nouveau dissoute dans 15 gr. d'eau. Il a fallu plus de 14 jours en changeant souvent l'acide sulfurique et l'hydrate potassique pour évaporer cette nouvelle dissolution. L'acide carbonique s'est dégagé sans effervescence avec les vapeurs d'eau. Le sel évaporé n'a pas pu être pesé avec exactitude étant sensiblement humide, et il était difficile ou pour mieux dire impossible de débarrasser le carbonate potassique obtenu de toute humidité, en le mettant seulement sous une cloche au dessus de l'acide sulfurique sans employer le vide. C'est pourquoi on a dissous le sel dans l'eau et on a versé dans cette dissolution, du chlorure calcique en dissolution chargée d'un peu d'ammoniaque ; le précipité de carbonate calcique obtenu fut filtré à l'abri de l'air. Ce précipité a pesé $0^{gr},951$ qui correspondent à $0^{gr},41566$ d'acide carbonique. Pour 100 parties de bicarbonate on a obtenu 25,70

parties d'acide, et comme le bicarbonate contient en centièmes 43,95 d'acide, il a alors perdu par évaporation 18,25. Il est donc resté un peu plus d'acide qu'il ne faut pour former du carbonate simple, car alors on aurait dû obtenir 21,97 d'acide et il aurait fallu que la même quantité se fût dégagée. Mais il est très vraisemblable que si on avait dissous et évaporé la masse obtenue, à plusieurs reprises, au dessus de l'acide sulfurique et de l'hydrate potassique, on serait parvenu à la changer tout-à-fait en carbonate simple.

V. Si on dissout le bicarbonate potassique dans beaucoup d'eau froide, qu'on place cette dissolution sous la machine pneumatique, et qu'on fasse le vide, elle perd une partie d'acide carbonique sous l'apparence d'une ébullition très forte. L'acide carbonique ne se dégage pas sous l'aspect de petites bulles comme dans les eaux minérales chargées d'acide carbonique ou quand on sursature une dissolution de carbonate par un acide, mais en grandes bulles partielles d'un peu plus d'un demi-pouce de diamètre et qui ressemblent aux bulles de vapeur qui se produisent quand on fait bouillir de l'eau dans des vases en verre. Cependant la perte d'acide carbonique, si on ne fait pas usage d'acide sulfurique, est très peu considérable. 2^{gr},451 de bicarbonate dissous dans 120 gr. d'eau froide et la dissolution placée dans le vide pendant 24 heures, en ayant soin d'enlever de temps en temps l'acide carbonique qui s'est dégagé, en faisant jouer la pompe, et ensuite traitée par une solution de chlorure calcique chargée d'un peu d'ammoniaque, a donné 2^{gr},211 de carbonate calcique, ce qui correspond à 0^{gr},96632 d'acide carbonique. D'après cette expérience, de 43,95 d'a-

cide carbonique qui se trouvent dans le bicarbonate, 39,43 sont restés dans la dissolution et on n'a perdu que 4,52 parties.

VI. Une solution de bicarbonate potassique placée dans le vide au dessus de l'acide sulfurique se change quelquefois, à la température extérieure de 15 à 18°, par la grande quantité de chaleur qui est retenue à cause du dégagement d'acide carbonique et de l'évaporation très rapide de l'eau, en glace remplie de bulles. Pour éviter cet inconvénient, il faut employer de l'acide sulfurique un peu aqueux et pas trop concentré ; si on évapore alors la dissolution jusqu'à siccité dans le vide au dessus de l'acide sulfurique, et si on dissout le sel obtenu et qu'on évapore la dissolution à plusieurs reprises jusqu'à ce que la dissolution ne dégage plus dans le vide, au dessus de l'acide sulfurique, de gaz en bulles, on obtient un mélange des cristaux de bicarbonate et de carbonate potassique simple dans une proportion telle, que dissous il donne, d'après une expérience faite, une dissolution de sesquicarbonate. 1gr,332 de bicarbonate dissous dans 60 gr. d'eau froide furent placés dans le vide au dessus de l'acide sulfurique un peu aqueux ; l'acide carbonique s'échappait en bulles volumineuses comme par une ébullition violente et fut successivement enlevé en faisant jouer la pompe ; la dissolution a été évaporée à siccité en 20 heures. La masse sèche dissoute de nouveau dans 60 gr. d'eau froide, fut placée dans le vide au dessus de l'acide sulfurique concentré. L'acide carbonique se dégageait encore en grandes bulles, mais après une troisième dissolution de la masse désséchée dans 30 gr. d'eau, on n'a plus remarqué de dégagement. Le sel desséché dissous dans

l'eau et traité par une dissolution de chlorure calcique chargée d'un peu d'ammoniaque a donné 1gr,016 de carbonate calcique, ce qui correspond à 0,144407 d'acide carbonique. Le sel a donc retenu 33,33 parties d'acide carbonique et a perdu 10,62. Si 100 parties de bicarbonate se changeaient en sesquicarbonate, il faudrait qu'il s'en échappât 10,98 et que 32,96 restent combinés à l'oxide potassique. On voit par cette expérience et par la précédente qu'on ne peut faire perdre à une dissolution placée dans le vide, même en absorbant les vapeurs d'eau par l'acide sulfurique concentré, autant d'acide carbonique que quand on la place près d'une substance avide d'acide carbonique. Cependant si on évaporait une dissolution de bicarbonate à siccité dans le vide sec, et si on dissolvait la masse et l'évaporait, en répétant plusieurs fois ce traitement, on arriverait sans aucun doute à la changer en carbonate simple; ce n'est que par hasard qu'on a approché dans l'expérience citée plus haut de la composition du sesquicarbonate.

VII. D'après une opinion généralement admise, une solution de bicarbonate potassique soumise long-temps à l'ébullition à la pression atmosphérique ordinaire, perd assez d'acide carbonique pour que le reste constitue du sesquicarbonate. L'expérience m'a prouvé la justesse de cette opinion, car en dissolvant 1gr,523 de bicarbonate dans l'eau froide et faisant bouillir la dissolution pendant une demi-heure dans une capsule en platine, j'ai obtenu après le refroidissement et traitement avec une solution de chlorure calcique chargée d'un peu d'ammoniaque, 1gr,122 de carbonate calcique qui con-

tiennent $0^{gr},4904$ d'acide carbonique. 100 parties de bicarbonate ont donc perdu dans cette expérience 11,85 d'acide carbonique et ont retenu 32,10 : ce qui correspond à peu près à la quantité d'acide carbonique qui d'après le calcul doit se trouver dans le sesquicarbonate.

VIII. Une dissolution de bicarbonate perdant, d'après la quatrième expérience, à la température ordinaire, et au dessus de l'hydrate potassique et de l'acide sulfurique, plus d'acide que par l'ébullition, d'après la septième expérience; de plus, ne pouvant pas admettre que l'acide se dégage avec plus de facilité à la température ordinaire de la dissolution, qu'au point d'ébullition de cette dernière, il m'a semblé très probable que par l'ébullition prolongée on pourrait changer entièrement le bicarbonate en carbonate simple. Après avoir dissous $1^{gr},143$ de bicarbonate dans l'eau et avoir fait bouillir la dissolution dans un matras de verre, en renouvelant la quantité d'eau évaporée de sorte que de 720 gr. il n'en restât que 10, cette dissolution traitée comme les précédentes a donné $0^{gr},641$ de carbonate calcique qui correspondent à 24,51 d'acide, nombre qui est un peu plus fort que ne l'indique le calcul dans le carbonate simple. Il est cependant à remarquer que ce résultat n'est pas rigoureusement exact; le matras ayant été attaqué par l'ébullition long-temps prolongée de la dissolution alcaline, il se formait un dépôt peu considérable, composé particulièrement de carbonate de chaux.

IX. Si on fait bouillir une dissolution de bicarbonate potassique sous une pression plus forte que la pression ordinaire de l'atmosphère, la quantité d'acide carboni-

que qui se dégage avec la vapeur d'eau, est encore plus petite que dans la septième expérience. Une dissolution de $1^{gr},057$ de bicarbonate potassique dans 120 gr. d'eau froide fut mise en ébullition pendant une demi-heure dans une cornue dont le col était en communication avec un tuyau qui se rendait sous le mercure. L'appareil était disposé de la même manière que l'appareil qui sert à la détermination de l'acide carbonique libre qui se trouve dans les eaux minérales. La hauteur de la colonne de mercure que le gaz qui se dégageait était forcé de soulever était d'un pouce ou un peu au delà, mais quoique peu considérable elle influait cependant sur le résultat ; le dégagement d'acide carbonique était moins grand que dans la septième expérience. La dissolution refroidie qui est restée a donné $0^{gr},843$ de carbonate calcique, ce qui correspond à $0^{gr},3685$ d'acide carbonique. 100 parties de bicarbonate n'ont perdu que 8,95 d'acide carbonique au lieu de 10,98 qu'ils auraient dû perdre si le bicarbonate s'était changé en sesquicarbonate. La quantité d'acide carbonique gazeux correspondait assez exactement à la perte d'acide carbonique du sel employé.

En augmentant la hauteur de la colonne de mercure et refaisant l'expérience citée, j'ai obtenu encore une quantité plus petite d'acide carbonique. Il résulte de ces expériences que, quoique dans le bicarbonate potassique sec la totalité de l'acide carbonique et de l'eau de cristallisation soient tellement unies à l'oxide potassique, comme le prouvent la première et la seconde expérience, que ni le vide et l'acide sulfurique ni l'hydrate potassique ne puissent les en séparer, cela arrive cependant si on opère sur une dissolution froide de ce sel dans l'eau. On voit,

d'après la cinquième expérience, que le vide est suffisant pour faire perdre à la température ordinaire à une dissolution, de l'acide carbonique. Mais comme les différens gaz et aussi un mélange d'azote et d'oxigène n'exercent aucune pression sur l'acide carbonique qui se trouve retenu très faiblement dans une dissolution et agissent comme le vide, la petite quantité d'acide carbonique dans l'air d'ailleurs ne pouvait exercer une grande pression, il résulte qu'une dissolution froide de bicarbonate potassique doit se décomposer dans l'air atmosphérique et dégager de l'acide carbonique. L'acide carbonique qui s'échappe forme une couche au dessus de la dissolution, et empêche la décomposition ultérieure de celle-ci si on n'enlève pas cette couche. Mais si on s'en débarrasse, soit par l'ébullition (les vapeurs d'eau chassant l'acide), soit en plaçant la dissolution dans le vide, soit enfin en plaçant aux alentours de la dissolution de l'hydrate potassique, une grande quantité d'acide carbonique se dégage et on peut, en répétant plusieurs fois les procédés, changer tout-à-fait le bicarbonate en carbonate simple. On peut donc en quelque sorte comparer la dissolution du bicarbonate avec des dissolutions d'alcool ou d'acide chlorhydrique dans l'eau, dans lesquelles l'affinité de l'eau pour l'alcool ou l'acide hydrochlorique contrebalancent la tension de ces corps volatils dans un rapport dépendant des parties constituantes, de sorte que ce rapport ne peut plus être changé ni par une ébullition ni à l'aide du vide : ce qui arrive quand une dissolution de bicarbonate se convertit en carbonate simple. Mais les solutions de bicarbonate potassique et les dissolutions des bicarbonates des alcalis fixes

se distinguent principalement des dissolutions que nous avons citées plus haut en ce qu'elles peuvent être préparées sous une forme solide, forme dans laquelle, par augmentation de la force de cohésion, l'acide est retenu plus intimement. L'affinité de l'acide carbonique dans une dissolution de carbonate de potasse simple pour former un sesquicarbonate est si faible, si cette affinité existe en effet, ce qui peut être probable d'après les sixième et septième expériences, que la combinaison qui en résulte placée dans le vide et évaporée jusqu'à siccité se change en bicarbonate potassique solide qui n'est plus décomposé sous cette forme par le vide et en carbonate potassique simple. J'ai souvent évaporé à siccité une dissolution de bicarbonate potassique sous la machine pneumatique au ...sus de l'acide sulfurique pour obtenir des cristaux de ...uicarbonate d'après le procédé de Berthollet. Mais ... artie de la masse que j'obtenais attirait l'humidité, l'autre partie qui restait sèche était composée de cristaux de bicarbonate potassique qui, par leur forme, ne différaient pas des cristaux de bicarbonate obtenus par les procédés ordinaires. Cependant il est à remarquer que quoique la masse qui a attiré l'humidité la première donnât un précipité à froid dans une dissolution de sulfate magnésique et qu'elle ne fût donc composée que de carbonate potassique simple, la masse qui attirait l'humidité plus tard, diluée dans l'eau, ne montrait plus ce caractère, ce qui a pu provenir d'un peu de bicarbonate potassique mêlé à la dissolution. Il faut cependant agir avec précaution quand on se sert du sulfate magnésique comme réactif pour voir si une dissolution d'un carbonate alcalin (soit oxide potassique, soit oxide sodique)

est composée seulement d'un carbonate simple ou si elle contient un excès d'acide carbonique, surtout si on opère sur de petites quantités, parce que le précipité qui se forme à froid dans cette solution, est entièrement soluble, tant dans l'excès d'une dissolution d'un carbonate, que dans l'excès d'une dissolution de sulfate magnésique.

Oxide sodique et acide carbonique.

Le sesquicarbonate sodique se présentant non seulement en masses considérables et dans beaucoup de localités dans la nature, mais pouvant être obtenu cristallisé artificiellement, il me paraissait très vraisemblable que l'affinité d'une dissolution de carbonate sodique simple pour la quantité d'acide carbonique qui est nécessaire pour former le sesquicarbonate, devait être plus forte que dans les combinaisons correspondantes d'oxide potassique. C'est une opinion généralement admise qu'une dissolution de bicarbonate sodique se change en sesquicarbonate sodique, tant par l'ébullition que par le vide. Quelques expériences que j'ai entreprises à ce sujet sont tout-à-fait contraires à cette opinion.

X. 1^{gr},9705 de très beaux cristaux de bicarbonate sodique furent dissous dans 270 gr. d'eau, et la dissolution placée dans le vide au dessus de l'acide sulfurique a été évaporée jusqu'à siccité. L'acide carbonique qui se dégageait fut enlevé de temps en temps. La masse desséchée dissoute dans l'eau froide et traitée par une dissolution de chlorure calcique chargée d'ammoniaque a donné 1^{gr},726 de carbonate calcique, ce qui correspond à 0^{gr},7544 d'acide carbonique, ou en centièmes à 38,28,

quantité qui coïncide assez avec celle d'acide carbonique contenue dans le sesquicarbonate sodique. Si le bicarbonate se changeait en ce sel, il faudrait que 100 parties perdissent 13,05 d'acide carbonique et que 39,15 parties restassent combinées à l'oxide sodique. Il me semblait, en répétant ces expériences, que l'acide carbonique se dégageait dans le vide avec moins de violence de cette dissolution que de la dissolution correspondante du sel potassique. Si on n'avait pas employé de l'acide sulfurique, l'acide carbonique se serait dégagé pendant une demi-heure en plus petite quantité; cependant Dobereiner soutient avoir changé par ce moyen le bicarbonate en sesquicarbonate.

XI. J'ai répété la huitième expérience avec $1^{gr},264$ de bicarbonate sodique et je les ai fait bouillir avec la même quantité d'eau que dans l'expérience citée avec le sel potassique; dans ce cas le résultat n'a pas été non plus d'une exactitude rigoureuse; le verre ayant subi une altération, j'ai obtenu un précipité insoluble, composé principalement de carbonate calcique. La dissolution filtrée et traitée par la manière indiquée plusieurs fois a donné $0^{gr},918$ de carbonate calcique qui correspondent à $0^{gr},40124$ d'acide carbonique, ou en centièmes à 31,74. Cette quantité ne correspond ni à 26,10 parties d'acide carbonique qui sont contenues dans le carbonate simple, ni à 39,15 qui représentent l'acide carbonique du sesquicarbonate; dans le premier cas elle est, comme on voit, trop petite; dans le second cas elle est trop grande. Mais ce résultat est contraire à l'opinion que, par l'ébullition, on change seulement le bicarbonate en sesquicarbonate. Si on prolongeait l'ébulli-

tion, surtout dans une capsule ouverte, on changerait tout-à-fait le bicarbonate en carbonate.

J'ai dissous dans l'eau du sesquicarbonate sodique préparé artificiellement, et du sel naturel connu sous le nom de sel de Trona, et j'ai fait bouillir la dissolution assez long-temps dans une capsule de platine découverte, en ayant soin de renouveler l'eau qui s'évaporait. Après une ébullition de plusieurs heures, la dissolution a donné un précipité à froid par une dissolution de sulfate magnésique. Le sesquicarbonate sodique s'est donc changé par l'ébullition en carbonate simple.

Une dissolution de sel de Trona faite à froid, placée dans le vide au dessus de l'acide sulfurique et évaporée, mais pas à siccité, ne dégageait pas visiblement d'acide carbonique. J'ai remarqué au bord de la capsule une efflorescence qui dissoute dans l'eau n'a pas donné de précipité avec le sulfate magnésique, ensuite de petits cristaux grenus, ressemblant par leur forme au bicarbonate, difficilement solubles dans l'eau et dont la dissolution ne donnait pas de précipité avec le sulfate magnésique; enfin, de gros cristaux de la forme de ceux du carbonate qui s'effleurissaient à l'air et dont la dissolution donnait un précipité à froid avec le sulfate magnésique : je n'ai pas remarqué de cristaux de sel de Trona. Dans cette expérience, le sesquicarbonate s'est donc changé en bicarbonate et carbonate.

Le moyen de préparer le sesquicarbonate artificiellement, ne réussit donc pas toujours; cela dépend de circonstances qu'on n'a pas pu encore expliquer. Ni M. Sottmann, ni le chef de sa fabrique, M. Bauer, qui prépare de grandes quantités de bicarbonate depuis

plusieurs années, n'ont pu m'indiquer ces circonstances. Les cristaux de sesquicarbonate qu'ils m'ont donné avaient été obtenus par hasard, ordinairement en évaporant une dissolution de bicarbonate, mais jamais en mêlant directement avec du carbonate et de l'eau le bicarbonate sodique.

Les cristaux de sesquicarbonate sodique qui m'ont été donnés sont petits, ne s'effleurissent pas à l'air et ont tout-à-fait la forme cristalline, et par là la même composition que le sel de Trona; mais ils sont si intimement liés avec une petite quantité de carbonate effleuri, qu'ils ont donné à l'analyse un peu moins d'acide carbonique que le sel de Trona n'en contient. En les dissolvant dans l'eau on ne peut plus les faire cristalliser.

L'expérience suivante montre surtout avec quelle affinité faible les parties constituantes de ce sel sont liées entre elles.

XII. $0^{gr},821$ de bicarbonate sodique (1) furent dissous dans à peu près 15 gr. d'eau froide, et la dissolution placée à la température et la pression ordinaires au dessus de l'acide sulfurique, et entourée avec une grande quantité d'hydrate potassique. La dissolution s'est convertie en une masse sèche plus vite que la dissolution de sel potassique dans la quatrième expérience; cette masse desséchée et effleurie pesait $0^{gr},666$; placée encore une fois au dessus de l'acide sulfurique et de l'hydrate po-

---

(1) Le bicarbonate employé pour ces expériences avait exactement la composition que lui assigne M. Berzélius. $1^{gr},954$ calcinés dans un creuset de platine pesaient 1,235, ils ont donc perdu en centièmes 36,80 d'eau et d'acide carbonique. Berzélius a trouvé 36,84.

tassique, elle n'a plus changé de poids. Dissoute dans 15 gr. d'eau et desséchée de la même manière, elle pesait $0^{gr},643$; ensuite, dissoute dans l'eau et traitée par une dissolution de chlorure calcique et d'ammoniaque, elle a donné $0^{gr},564$ de carbonate calcique, ce qui correspond à $0^{gr},2465$ d'acide carbonique, c'est-à-dire à un peu plus qu'il ne faut pour former du carbonate simple avec l'oxide sodique qui se trouve dans le bicarbonate. La masse desséchée était composée de $0^{gr},3043$ d'oxide sodique, 0,2465 d'acide carbonique et 0,0922 d'eau. La quantité d'oxide sodique citée exige 0,215 d'acide carbonique pour former du carbonate. Il n'est pas douteux qu'on aurait eu du carbonate pur si on avait encore dissous et évaporé la masse à plusieurs reprises.

Les solutions de bicarbonate potassique et de bicarbonate sodique ne pouvant être changées exactement en solutions de sesquicarbonate, le procédé ordinaire employé pour déterminer la quantité d'acide carbonique dans les eaux minérales est insuffisant et inexact. D'après ce procédé, on cherche à déterminer par l'ébullition de l'eau minérale la quantité d'acide carbonique qui s'échappe à cette température et qu'on appelle ordinairement la quantité libre ou à demi combinée d'acide carbonique de l'eau minérale. Mais cette quantité est différente suivant la durée de l'ébullition et la pression de la colonne de mercure que le gaz qui s'échappe est obligé de soulever; ensuite, il est très difficile et incertain de déterminer la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans l'eau pendant l'opération. Il me semble donc préférable, dans ces sortes d'analyses, de déterminer la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans

les eaux minérales par précipitation, à l'aide d'une dissolution de chlorure calcique, ou mieux, d'une dissolution de chlorure barytique. A cet effet, on ajoute à l'eau une dissolution d'un des sels mentionnés chargée d'une quantité suffisante d'ammoniaque; on laisse le précipité se déposer dans un flacon bien bouché et on filtre à l'abri de l'air. Si l'on a employé un sel de baryte, le précipité contient toute la quantité d'acide sulfurique qui se trouve dans l'eau minérale, et celle d'acide phosphorique s'il y en a. Après avoir pesé le précipité calciné préalablement, on en sépare le sulfate de baryte par un acide, et on détermine la quantité d'acide phosphorique qui se trouve dans la dissolution. Mais comme ces eaux minérales contiennent des carbonates terreux et du peroxide de fer dissous par l'acide carbonique, qui se précipite aussi par l'ammoniaque, il est préférable de faire bouillir une partie d'eau à analyser pour pouvoir retrancher le poids du précipité composé des carbonates terreux et peroxide de fer qui se dépose pendant l'ébullition, du poids du précipité formé par l'addition d'une dissolution de chlorure barytique ou de chlorure calcique chargée d'ammoniaque.

Ce procédé n'est pas tout-à-fait exact, parce que le carbonate barytique et le carbonate calcique ne sont pas entièrement insolubles dans l'eau, et que ce dernier, en n'opérant pas avec précaution, se dépose sur les parois du vase; mais ces circonstances ne contrebalancent pas les autres avantages; avec un peu d'habitude on saisit le point où il faut cesser de laver le précipité.

Sur la manière de se comporter de l'Acide Sulfurique anhydre avec quelques Chlorures métalliques et quelques Sels ;

PAR HENRI ROSE (1).

Lu à l'Académie des Sciences le 2 juin 1836.

Les vapeurs d'acide sulfurique anhydre conduites sur de l'oxide calcique anhydre, ou de l'oxide plombique, réduits en poudre fine et placés dans des vases entourés de glace, ne sont pas absorbées par ces bases. Les vapeurs d'acide se condensent d'abord sur les parties du vase les mieux refroidies, en petites masses cristallines, et si ces parties sont couvertes par les bases, l'acide s'y dépose sous forme cristalline sans se combiner nullement avec elles.

La combinaison entre l'acide sulfurique anhydre et les bases fixes anhydres, ne s'effectue qu'en chauffant ces dernières. Si l'on fait passer les vapeurs de l'acide anhydre sur l'oxide calcique anhydre chauffé, mais pas au rouge, elles sont absorbées entièrement. L'acide sulfurique anhydre se combine, au contraire, avec l'oxide potassique hydraté desséché à la température ordinaire, en s'échauffant fortement.

On sait comment l'acide sulfurique hydraté se com-

(1) Traduit de l'allemand par M. Ph. Walter, doct. en philosoph.

porte envers les bases anhydres. Cependant, la grande différence entre la manière d'agir de l'acide anhydre et de l'acide sulfurique hydraté à la température ordinaire sur d'autres substances, ressort davantage dans leurs actions sur quelques chlorures métalliques. C'est Sertürner qui, le premier, a soutenu avoir obtenu du gaz chlorhydrique et du sulfate sodique, en décomposant à une température rouge du chlorure sodique par l'acide sulfurique anhydre. Dobereiner soupçonnait dans cette réaction la formation d'une combinaison de chlore et d'acide sulfureux; et L. Gmelin a prouvé, par ses expériences, que les gaz qui s'échappent sont composés de chlore et d'acide sulfureux.

J'étais curieux d'examiner l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le chlorure ammonique; à cet effet, j'ai fait passer les vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur ce sel desséché et placé dans un vase entouré de glace. Ces vapeurs furent à l'instant absorbées en grande quantité par le sel, et l'acide ne se condensait pas sur les parois du vase dégarnies de sel, même quand on eut le soin de les refroidir plus fortement. Pendant cette absorption, il ne se dégageait ni du gaz chlorhydrique, ni du chlore, ni enfin du gaz sulfureux, mais le sel se changeait en une masse transparente compacte, d'abord flexible, qui plus tard durcissait. Cette masse, après avoir acquis une certaine épaisseur, préservait le sel pulvérisé placé au dessous, du contact des vapeurs de l'acide, de sorte qu'aucune combinaison ultérieure ne pouvait plus avoir lieu. Si on continuait à faire passer les vapeurs d'acide anhydre dans le vase, elles se condensaient en masses cristallines sur d'autres points du vase, refroidis

fortement. Mais si on emploie le sel ammoniac en excès, si on a soin de briser de temps en temps les masses qui se forment, et si on expose ainsi le sel à l'action renouvelée des vapeurs de l'acide, on obtient des masses compactes qui ne dégagent pas de vapeurs à l'air sec, comme l'acide sulfurique anhydre.

La masse saline qui est une combinaison d'acide sulfurique anhydre et de chlorure ammonique non altéré, se décompose par quelques gouttes d'eau, en dégageant avec violence du gaz chlorhydrique. Si l'on emploie à la décomposition beaucoup d'eau, le gaz chlorhydrique se dissout dans l'excès d'eau. La combinaison exposée à l'air humide dégage du gaz chlorhydrique et se change en sulfate ammonique hydraté ; la dissolution de ce dernier dans l'eau donne non seulement avec une dissolution de chlorure barytique, mais aussi avec une dissolution de chlorure strontique à froid, un précipité blanc et abondant. La dissolution ne contient donc pas de sulfate ammonique anhydre. Si on chauffe la combinaison, il se dégage d'abord du gaz chlorhydrique ; si on continue de chauffer, les mêmes phénomènes qui se présentent en sublimant le sulfate d'ammoniaque se montrent dans cette circonstance. Je regardais d'abord la masse saline obtenue comme une combinaison de sulfate ammonique anhydre avec du gaz chlorhydrique, dont la composition était analogue à celle du sulfate ammonique ordinaire ; seulement, dans la première combinaison, c'est le gaz chlorhydrique qui remplace l'eau de la seconde. Je pensais qu'en versant de l'eau sur cette combinaison on en chassait le gaz chlorhydrique, et on formait une dissolution de sulfate ammonique hydraté,

qui se comporte envers les dissolutions des oxides barytique ou strontique comme les dissolutions des autres sulfates.

Cependant je n'ai pas vu se confirmer cette opinion sur la composition de cette substance, quand j'ai essayé de la préparer en faisant passer du gaz chlorhydrique desséché sur du sulfate ammonique anhydre; ce sel n'absorbait rien. Mais ce qui m'a forcé d'abandonner tout-à-fait cette théorie, c'est la manière de se comporter de l'acide sulfurique anhydre avec le chlorure potassique et le chlorure sodique, action qui est tout-à-fait contraire à l'opinion émise plus haut. Quand j'ai fait passer les vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur du chlorure potassique desséché, pulvérisé et refroidi, en opérant de la même manière qu'avec le sel ammoniac, les mêmes phénomènes se sont présentés. Je n'ai observé aucun dégagement de gaz, les vapeurs de l'acide ont été absorbées complétement et ont changé le chlorure potassique en une masse compacte, transparente et dure; ce n'est que quand une croûte d'une certaine épaisseur de cette masse s'était formée, que l'acide se condensait sur d'autres points du vase. Si on ajoutait un peu d'eau à la masse obtenue, du gaz chlorhydrique se dégageait avec violence. Cette combinaison ressemble donc tout-à-fait à la combinaison d'acide sulfurique anhydre et de sel ammoniac; la différence que j'ai cru remarquer dans la préparation, est que le sel ammoniac absorbait avec plus d'énergie l'acide anhydre que le chlorure potassique. Si on chauffe cette combinaison, elle se décompose, et c'est alors que les phénomènes qui ont été décrits par *Gmelin*, dans la décomposition du

sel marin par l'acide sulfurique anhydre, se présentent. D'abord on sent l'odeur du chlore, ensuite l'odeur du gaz sulfureux; le résidu fond à une température douce, tant qu'il y a du chlorure potassique non décomposé; enfin, si on augmente la chaleur et qu'on dissolve la masse chauffée dans l'eau, la dissolution est à peine troublée par une dissolution de nitrate argentique, et devient seulement un peu opaline.

Le chlorure sodique se comporte envers les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, de la même manière que le chlorure potassique.

Les autres combinaisons de chlore n'absorbent pas les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, comme les chlorures de métaux alcalins.

Le chlorure barytique en poudre fine, parfaitement desséché, mais non fondu, n'absorbe pas les vapeurs de l'acide; il en est de même du chloride cuivrique qui reste coloré en brun, en prolongeant même l'action pendant long-temps. Les vapeurs de l'acide ne se condensent pas dans les deux cas là où se trouvent les sels, mais sur les points du vase qui sont plus refroidis que les autres.

L'iodure potassique en poudre absorbe avec avidité les vapeurs de l'acide; il se colore en brun, et ce n'est que quand toute la masse a pris la même couleur, que des cristaux d'acide se déposent sur d'autres parties du vase qui ne sont pas couvertes par l'iodure potassique. Les cristaux de l'acide se colorent, avec le temps, en vert-bleu. L'acide décompose donc déjà à froid l'iodure potassique, il se forme du sulfate potassique, de l'acide sulfureux et de l'iode, et les vapeurs de ce dernier se combinent avec l'acide sulfurique employé en excès, et

donnent la combinaison vert-bleu qui a été pour la première fois décrite par M. Bussy. Si on dissout la masse dans l'eau, la dissolution est, au commencement, colorée par l'iode libre en brun, mais se décolore bientôt par l'action de l'acide sulfureux.

L'iodure ammonique absorbe aussi les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, et est décomposé par ces dernières en une masse d'un rouge brun foncé. Le brômure ammonique est pareillement décomposé par les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre; il se change en une masse jaune et le vase est rempli de vapeurs de brôme.

Au contraire, le nitrate potassique réduit en poudre fine absorbe les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre sans se décomposer; il se change en une masse d'une couleur blanche, gluante qui durcit avec le temps. Cependant le vase s'est rempli, après quelques jours, de vapeurs rutilantes d'acide nitreux, quoiqu'il ait été bien fermé. La même décomposition avait lieu quand on chauffait une combinaison non altérée et récemment préparée.

Le sulfate potassique en poudre absorbe aussi les vapeurs de l'acide, mais très lentement. Si on chauffe la combinaison obtenue, il se dégage de l'acide sulfurique, et il reste pour résidu une masse de sulfate potassique. Il ne s'est donc pas formé de bisulfate potassique à cause du manque d'eau. Le sulfate ammonique hydraté même absorbe, mais très lentement et en très petite quantité, les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, et forme, à une température élevée, une masse fusible qui se décompose ensuite comme le sulfate ammonique

acide. Une combinaison très remarquable est celle de l'acide sulfurique anhydre avec le sulfate d'ammoniaque anhydre, et qui se forme toujours quand on fait passer le gaz ammoniaque sur une trop grande quantité d'acide sulfurique anhydre, ou que ce dernier se trouve dans le vase en couches très épaisses. J'ai fait mention de cette combinaison dans un de mes Mémoires précédens, où j'ai dit que c'est elle qui empêche la formation du sulfate ammonique anhydre d'une grande pureté, quand on veut opérer en grand. Cette combinaison forme des morceaux d'un aspect vitreux qui ressemblent à la gomme arabique; elle attire l'humidité de l'air, tombe en déliquescence, se dissout facilement dans l'eau; arrosée d'eau, elle fait entendre un sifflement; et ce même phénomène se présente en dissolvant du sulfate ammonique anhydre, s'il contient un peu de cette substance; elle se change difficilement en sulfate ammonique anhydre neutre, lors même qu'on l'expose long-temps au contact de l'ammoniaque sèche.

Mémoire sur l'Ether mucique et sur la véritable Formule de l'Acide Mucique;

PAR M. J. MALAGUTI,
Chimiste attaché à la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

Quand on mêle une partie d'acide mucique avec quatre parties d'acide sulfurique, et qu'on chauffe doucement le mélange, on trouve qu'il se colore en

rose très tendre ; ensuite il devient d'un beau rouge cramoisi, et se fonce de plus en plus jusqu'à devenir noir (1). Arrivé à ce point, on le retire du feu, on bouche hermétiquement le récipient, et au bout de douze heures, on y verse peu à peu, et sans refroidir, quatre parties d'alcool d'une densité de 0,814. On trouve, après vingt-quatre heures de repos, que la masse s'est figée. Pour la retirer du récipient, on y verse de l'alcool, on l'agite brusquement et on la jette sur un filtre. La masse égouttée et desséchée a un aspect cristallin et une couleur d'un blanc sale. Pour l'avoir très pure, il faut la dissoudre plusieurs fois dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose, par le refroidissement, sous forme de cristaux.

Ces cristaux sont des prismes tétraèdres, terminés par une seule face perpendiculaire aux côtés et d'une limpidité parfaite. Ils sont insipides d'abord, mais laissent un arrière-goût amer : ils fondent à + 158° C., se prennent à + 135° en une masse cristalline. Un peu avant de fondre, ils dégagent une petite quantité d'un liquide huileux brunâtre. Si, après que la masse fondue s'est solidifiée, on laisse baisser la température jusqu'à + 70°, et qu'ensuite on la fasse remonter, la fusion a lieu à + 150° ; à + 170° la matière noircit

(1) Je pense qu'il se forme une combinaison d'acide mucique et d'acide sulfurique (acide sulfomucique ?), car j'ai remarqué qu'en versant cette dissolution sulfomucique dans une certaine quantité d'eau distillée et saturant la liqueur par du carbonate de baryte, on trouve dans la liqueur neutre une quantité très abondante de baryte ; mais en peu de temps il se forme un précipité spontané de mucate et de sulfate de baryte.

et se décompose. Les produits de la décomposition ignée sont de l'alcool, de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide pyro-mucique, qui, en partie, cristallise dans la voûte de la cornue, de l'acide acétique, de l'hydrogène carboné et un résidu charbonneux.

La densité de ces cristaux est 1,17 à la température de + 20° C. Ils sont insolubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool bouillant et très peu solubles dans l'alcool froid. Mille parties d'alcool à 0,814 de densité, à + 15°,5 n'en dissolvent que 6,4. Ils sont très solubles dans l'eau bouillante, et la dissolution laisse déposer par le refroidissement de beaux cristaux qui affectent la forme d'un prisme droit à base parallélogrammique obliquangle, présentant souvent deux faces beaucoup plus étendues que les autres. La densité de ces cristaux est 1,32 à la température + 20° C. Leur solubilité est de 2,27 parties sur cent d'eau à + 15°. Ils fondent à + 158°, et la masse fondue se fige à + 122°. Si on baisse la température à + 70°, et qu'on échauffe de nouveau, la masse figée prend une consistance butireuse à + 100°, et entre en pleine fusion à + 130°, tandis que les cristaux obtenus par le refroidissement d'une dissolution alcoolique, se figent à + 135°, et fondent de nouveau à + 150°. Si on excepte ces différences de fusibilité, les réactions des deux espèces de cristaux sont les mêmes, de manière que tout ce que je dirai dorénavant leur est applicable indistinctement.

Les eaux de chaux, de baryte, de strontiane, décomposent immédiatement une dissolution de la substance, en donnant un précipité de mucate. La potasse et la soude la décomposent par l'ébullition en dégageant

de l'alcool. Une ébullition prolongée produit le même effet.

Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniaque sec sur de la matière fondue, il n'y a aucune action ; mais si l'on pousse la chaleur à + 170°, il y a dégagement d'alcool, formation de carbonate d'ammoniaque et d'une matière huileuse très aromatique, qui, agitée pendant quelque temps dans l'eau, s'y dissout en la colorant en jaune : je n'ai remarqué aucun dégagement de gaz carburé.

Un courant de chlore sec en passant sur la matière fondue, ne présente aucun phénomène ; mais après le refroidissement, la masse non cristallisée est transparente comme de l'ambre dont elle a la couleur, et devient très soluble dans l'alcool. Il suffit de son volume d'alcool et d'une légère chaleur, pour que la dissolution soit complète ; et si on verse sur cette dissolution du nitrate d'argent, il ne se manifeste aucun trouble. En considérant le procédé à l'aide duquel on prépare la matière cristalline, et les différentes réactions auxquelles elle donne lieu, on doit en conclure que c'est un éther composé d'oxacide. Dirigé par l'analogie et la théorie à la fois, j'en avais calculé la composition, et j'attendais de l'analyse le résultat suivant :

Carbone........	42,70
Hydrogène......	6,97
Oxigène........	50,33
	100,00

Ce qui représente une combinaison d'un atome d'acide

mucique et d'un atome d'éther sulfurique ; mais l'expérience m'a donné des nombres très différens.

Première expérience. — 0,602 gr. matière cristallisée dans l'alcool et desséchée à l'air, ont donné par la combustion avec l'oxide de cuivre dans l'appareil de M. Liebig, acide carbonique gr. 0,993, eau gr. 0,368.

Deuxième expérience. — 0,320 gr. matière cristallisée dans l'alcool et desséchée dans un courant d'air sec à + 110° C. ont donné : acide carbonique gr. 0,525, eau gr. 0,197.

Troisième expérience. — 0,551 gr. matière cristallisée dans l'eau, desséchée à l'air, ont donné : acide carbonique gr. 0,915, eau gr. 0,346.

Quatrième expérience. — 0,295 gr : matière cristallisée dans l'eau, desséchée à la température de + 110° dans un courant d'air sec, ont donné : acide carbonique gr. 0,485, eau gr. 0,183.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	45,61	45,36	45,91	45,45
Hydrogène...	6,78	6,83	6,97	6,88
Oxigène.....	47,61	47,81	47,12	47,67
	100,00	100,00	100,00	100,00

En traduisant ces chiffres en atomes, on a :

C^{20}......	45,61	Acide mucique. $= C^{12}\,H^{10}\,O^{8}$ + Hydr. bicarboné. $C^{8}\,H^{8}$,
H^{18}......	6,69	
O^{8}.......	47,70	
	100,00	

Ces analyses font croire, ou qu'il s'agit d'une anomalie fort curieuse, et qu'aucune théorie connue ne pourrait expliquer; savoir : d'un oxacide qui se combinerait avec de l'hydrogène carboné anhydre, ou bien que l'acide mucique joue le même rôle qu'un hydracide, et que, peut-être, il est un hydracide lui-même. Dans cette incertitude, j'ai cru indispensable l'analyse du mucate d'ammoniaque. Tous les sels ammoniacaux contiennent de l'eau. Or, si le mucate d'ammoniaque est anhydre, cela peut indiquer que l'acide mucique est un hydracide, dont le radical serait composé de C^{12} H^8 O^8. Si, au contraire, le mucate d'ammoniaque est hydraté, et rentre dans la loi commune aux sels ammoniacaux, l'existence d'un mucate d'hydrogène carboné ne serait qu'un fait à part, sur lequel on ne pourrait pas se prononcer maintenant.

Le mucate d'ammoniaque dont je me suis servi était en cristaux prismatiques à quatre pans aplatis, sans saveur, et ne laissant aucun résidu par la combustion. Je l'ai préparé en projetant les cristaux de bi-carbonate d'ammoniaque dans une dissolution chaude d'acide mucique extrêmement pur, jusqu'à ce qu'il y eût un excès de bi-carbonate, et en abandonnant la dissolution à elle-même. Les cristaux obtenus ont été purifiés par trois dissolutions successives dans l'eau.

0,634 gr. mucate d'ammoniaque desséché dans un courant d'air sec à + 110° C., a donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre, gr. 0,684 acide carbonique, et gr. 0,381 eau, qui, calculés en centièmes, donnent : carbone 29,83, hydrogène 6,67.

0gr831 de mucate d'ammoniaque desséché à + 110°,

ont donné 77,25 centimètres cubes d'azote, qui, ramenés à la température de 0 et à la pression 0,76, sont restés 75,468 = gr. 0,09568 azote, ou 11,39 pour cent.

En résumant les deux analyses, on a :

Carbone.....	29,83	$= C^{12}$....	29,86
Hydrogène...	6,67	$= H^{16}$....	6,50
Azote.......	11,39	$= Az^{2}$...	11,52
Oxigène.....	52,11	$= O^{8}$....	52,12
	100,00		100,00

Voilà donc du mucate d'ammoniaque anhydre.

Si l'acide mucique est réellement un hydracide, on peut supposer que le chlore, l'iode, le brôme, le chlorure de phosphore, le gaz ammoniac sec, etc., agiront sur lui de manière à rendre, sinon évidente, au moins très probable, l'existence de son radical; mais tous ces corps n'ont produit aucune modification sur l'acide mucique, tant que la température ne dépassait pas les 180° C.; au delà, il n'y avait que les résultats qu'on aurait pu prévoir pour chaque corps, en partant de la nature des produits de l'acide mucique décomposé par la chaleur.

Ce n'est qu'après avoir épuisé toutes ces conjectures que j'ai soupçonné que la formule assignée à l'acide mucique n'était pas exacte, et que sa capacité de saturation ne l'était pas non plus. En effet, si on admet que l'acide mucique, au lieu d'avoir pour formule $C^{12} H^{10} O^{8}$ ait $C^{12} H^{8} O^{7} + H^{2} O$, alors le mucate d'hydrogène carboné et le mucate d'ammoniaque anhydre disparaissent pour faire place à un mucate d'éther ($C^{12} H^{8} O^{7} +$

$C^8 H^{10} O$), et à un mucate d'ammoniaque hydraté ($C^{12} H^8 O^7 + H^6 Az^2 + H^2 O$).

Cependant Berzélius, dans le second volume de son Traité de Chimie, page 143, édition de Paris, dit en parlant de l'acide mucique : *Sa capacité de saturation est de 7,57, c'est-à-dire d'un huitième de la quantité d'oxigène qu'il contient.* Cela signifie que l'acide mucique en combinaison avec les bases contient huit atomes d'oxigène ; mais, comme on va voir, l'analyse du mucate d'argent ne laisse pas tirer les mêmes conclusions que Berzélius a tirées de l'analyse du mucate de plomb, il y a 20 ans.

J'ai préparé du mucate d'argent, en versant goutte à goutte un léger excès d'une dissolution neutre de nitrate d'argent dans une dissolution de mucate d'ammoniaque pur. Le précipité très blanc a été lavé tant que les eaux de lavage donnaient une réaction par l'acide hydrochlorique.

Le mucate d'argent que j'ai brûlé avait été desséché à + 100° C., sans rien perdre de son poids ; seulement il était devenu un peu rougeâtre, la température élevée ayant agi comme la lumière.

Première expérience. — 0gr,826 de mucate d'argent ont laissé un résidu métallique égal a 0gr,420.

Deuxième expérience. — 1gr,371 ont laissé un résidu métallique égal à 0gr,694.

Si on considère le mucate d'argent comme composé d'un atome d'acide mucique ordinaire et d'un atome d'oxide d'argent, c'est-à-dire $C^{12} H^{10} O^8 + Ag\, O$, cent parties doivent laisser après la combustion un résidu métallique égal à 48,74.

Si on considère le mucate d'argent comme composé d'un atome d'acide mucique moins un atome d'eau, et d'un atome d'oxide d'argent, c'est-à-dire $C^{12} H^8 O^7 + Ag\ O$, cent parties doivent laisser un résidu métallique égal à 50,80.

Or, d'après la première expérience, le résidu métallique est de 50,84 pour 100; et, d'après la seconde expérience, le résidu métallique est de 50,61 pour 100. L'accord qui existe entre l'expérience et le calcul me dispense de faire l'analyse du mucate d'argent par l'oxide de cuivre, et je puis conclure :

1° Que la véritable capacité de saturation de l'acide mucique est 8,644, et non pas 7,57.

2° Que la formule de l'acide mucique adoptée jusqu'à présent doit être considérée comme représentant l'acide mucique libre; et que celle de l'acide dans les sels est $C^{12} H^8 O^7$, et non pas $C^{12} H^{10} O^8$.

3° Que l'éther mucique est un véritable éther composé, dont la composition est analogue à celle des autres éthers composés d'oxacide.

4° Que le mucate d'ammoniaque est un sel composé d'après la loi de composition commune aux sels ammoniacaux.

Nota. Pour préparer le mucate de méthylène, j'ai suivi le même procédé que pour préparer l'éther mucique, en substituant l'esprit de bois à l'alcool. Ce nouveau sel de méthylène est solide, cristallisé, incolore, fixe et insipide; on peut l'obtenir cristallisé dans l'alcool et dans l'eau, et sa cristallisation n'est pas si prononcée que celle de l'éther mucique. Les cristaux préci-

pités d'une dissolution alcoolique, examinés au microscope, présentent la forme de lamelles et de prismes rectangulaires, qui paraissent biselés. Les cristaux précipités d'une dissolution aqueuse ont la forme de prismes à six pans aplatis, qui paraissent dériver d'un prisme à base rhomboïdale.

Le mucate de méthylène exposé à une température élevée, ne se comporte pas comme l'éther mucique; d'abord il se décompose avant de fondre. La décomposition commence à + 163° C., et se manifeste par un dégagement d'une matière noire huileuse : à + 174° la masse se change en un liquide noir qui se boursouffle et dégage le gaz carburé. Il y a encore une différence pour la solubilité. Le sel méthylénique est très peu soluble dans l'alcool bouillant; une partie de sel exige 200 parties d'alcool bouillant (0,814), et par le refroidissement elle se précipite presque entièrement sous forme d'une poussière cristalline. En revanche, il est très soluble dans l'eau bouillante, d'où il se précipite en partie par le refroidissement. La densité des cristaux obtenus dans l'alcool est 1,48 à + 20°; les cristaux obtenus dans l'eau ont la densité 1,53, même température. La combustion de la matière avec l'oxide de cuivre a donné les résultats suivans :

Première expérience — $0^{gr},460$ de matière cristallisée dans l'alcool, et desséchée à l'air, ont donné $0^{gr},677$ d'acide carbonique, et $0^{gr},246$ d'eau, ou bien :

Carbone..........	40,69
Hydrogène........	5,93
Oxigène..........	53,38
	100,00

Deuxième expérience. — $0^{gr},611$ de matière cristallisée dans l'eau et desséchée à l'air, ont donné $0^{gr},900$ d'acide carbonique, et $0^{gr},324$ d'eau, ou bien,

Carbone........	40,72
Hydrogène......	5,88
Oxigène........	53,40
	100,00

En adoptant la moyenne de ces deux analyses, on trouve que le mucate de méthylène est composé de

	Trouvé.		Calculé.
Carbone....	40,70	$= C^{16}$.....	40,79
Hydrogène..	5,90	$= H^{14}$....	5,82
Oxigène....	53,40	$= O^{8}$.....	53,39
	100,00		100,00

La composition du mucate de méthylène confirme ce que j'ai voulu prouver par l'analyse de l'éther mucique, c'est-à-dire que la formule ordinaire de l'acide mucique exprime l'acide mucique hydraté. En effet, la formule empyrique $C^{16} H^{14} O^{8}$, représente un atome d'acide mucique anhydre et un atome de monohydrate de méthylène $C^{12} H^{8} O^{7} + C^{4} H^{4} + H^{2} O$; s'il en était autrement, la composition en centièmes du mucate de méthylène serait : carbone, 37,95; hydrogène, 6,19; oxigène, 55,86; laquelle composition serait représentée par la formule : $C^{16} H^{16} O^{9} = C^{12} H^{10} O^{8} + C^{4} H^{4} + H^{2} O$, ce qui est contraire à l'expérience.

Voyage en Orient par M. le maréchal duc de Raguse, membre libre de l'Académie des Sciences.

Nous allons extraire de cette relation de voyage la plupart des résultats numériques qu'elle renferme.

Températures de sources.

Le bain thermal de Kukurli, à Broussa en Bithynie + 84° C. (1)
Le grand bain de Yeni Kaplidja. . . . . + 64°

M. le maréchal Marmont dit qu'à Broussa il a vu un homme rester *long-temps* dans un bain d'eau dont la température était + 78° centigrades (2).

(1) En 1825, M. Jouannin avait trouvé pour la température de la source de Kukurli, au point où elle sort de terre, + 87°,5 C. Le Yeni Kaplidja, à sa sortie du sol, lui avait donné précisément le même degré. La source thermale la plus chaude d'Europe, celle de Chaudes-Aigues, ne marque que 80°.

(2) En 1774, Fordyce, Banks, Solander, Blagden, Dundas, Home, Nooth, lord Seaforth et le capitaine Phipps entrèrent tout nus dans une chambre où la température atmosphérique était de + 128° C., et y restèrent pendant huit minutes. La plus abondante transpiration garantissait les chairs des effets qu'une aussi haute température de l'air aurait certainement produits sans cela.

Cette expérience ne doit pas être confondue avec celles où le corps humain est plongé dans l'eau. Newton donna + 42° C. comme la plus forte chaleur d'un bain d'eau où l'on puisse tenir la main en la remuant. Il s'assura que si la main ne remue pas, on peut aller 8° plus haut ou à + 50° C. Les savans anglais dont j'ai donné les noms à la

La grande source qui sort du pied de l'Olympe et abreuve une grande partie de Broussa est à	+ 13°,5
Les sources du Scamandre sont à	+ 17°,3
La Fontaine du Pacha, à Smyrne, à.	+ 20°,0
Les eaux thermales de Siggia, à deux lieues de Smyrne, à	+ 56°,0
La source du lac de Tantale à.	+ 14°,5
Les sources de la plaine de Beyrout à	+ 21°,0
Une source à Balbec à	+ 15°,0
La Fontaine d'Élisée, à Jéricho, à	+ 20°,0

---

première ligne de cette note, trouvèrent par une moyenne qu'on peut endurer avec la main une température

de + 47° C. dans le mercure,
de + 50°,5 dans l'eau,
de + 54° dans l'huile,
de + 54°,5 dans l'alcool.

Le médecin Carrère rapporte qu'un homme robuste ne put pas rester plus de trois minutes dans un bain d'eau thermale du Roussillon dont la température était + 50° C.

Lemonnier se baignait habituellement à Barèges à la température de + 38° C. Il restait chaque fois dans le bain pendant une demi-heure sans inconvénient; mais dans une expérience où le thermomètre marquait + 45°, après six minutes d'immersion, la sueur ruisselait de tous les points du visage de ce médecin; tout son corps était rouge et gonflé; à la huitième minute il éprouva des étourdissemens qui l'obligèrent à se retirer.

Le docteur Berger fixe à + 42° C. la chaleur d'un bain d'eau pure qu'on ne peut endurer sans en être incommodé, sans que le pouls ne s'accélère d'une manière inquiétante.

Il y a toutefois bien loin de ces nombres aux + 78° que marquait le thermomètre dans le bain où le duc de Raguse a vu un Turc se tenir plongé pendant long-temps. Ce résultat ayant fait naître des doutes, voici la réponse du maréchal : « C'est de mes yeux que j'ai « vu l'homme se baigner. Le docteur Jeng (Autrichien) l'a vu comme « moi, et ce médecin me fit remarquer dans le moment même com-« bien le fait était extraordinaire. Ainsi je donne mon observation « pour parfaitement certaine. »

Température à l'ombre et au soleil.

Nous rapporterons les observations thermométriques faites à l'ombre et au soleil, lorsque nous aurons eu le temps de les réunir en tableaux et de les comparer à celles qui ont été recueillies dans d'autres régions du globe.

Electricité atmosphérique.

J'aperçois dans le mémoire trois observations d'*électricité atmosphérique négative* faites à Constantinople *par un temps serein;* trois observations du même genre d'Alexandrie, et trois observations toutes pareilles faites près du Caire. Nous ne pensons pas qu'en France, qu'en Angleterre, qu'en Allemagne, aucun observateur ait jamais trouvé l'électricité de l'atmosphère *négative* par un ciel serein. Les résultats de M. le maréchal Marmont doivent donc exciter l'attention des physiciens. Voici, dans les propres termes du mémoire, le procédé qui était suivi dans les expériences.

Pour déterminer la nature de l'électricité, on se servait d'une petite colonne en verre contenant une pile sèche de 400 disques. Une tige isolée par de la cire d'Espagne sort de ce bocal. J'adaptais à la partie saillante extérieure de cette tige un fil métallique enveloppé de soie. Ce fil avait une longueur de 10 à 18 pieds environ; il était soutenu par une verge de bois composée de quatre parties d'une canne creuse, qui se plaçaient bout à bout et qui acquéraient ainsi la longueur nécessaire. Un morceau d'amadou allumé était placé au bout de la canne, à l'extrémité du fil métallique, pour établir le

courant et le favoriser, et un mouvement de haut en bas et de bas en haut était imprimé lentement à la canne et au fil jusqu'à ce qu'un effet fût produit sur la feuille d'or suspendue dans la colonne de verre ou que son immobilité constante eût prouvé qu'il n'y avait pas d'électricité appréciable dans l'atmosphère.

C'était toujours en plein air que nous opérions, et ordinairement, en Égypte, sur le pont d'un bateau sur lequel nous naviguions et que nous habitions.

Mesures de hauteur.

Ville de Broussa.	160 mètr. au dessus de la mer.
Mont Olympe de Bithynie.	2247
Mont Sanin du Liban.	2525
La montagne de l'Ascension qui domine le Jardin des Oliviers (Jérus.)	747 (1).

Climat de la Palestine.

M. Arago a publié dans l'*Annuaire* de 1834 un mémoire destiné à établir que, depuis le temps de Moïse, la température de la Palestine n'a pas changé sensiblement. M. le duc de Raguse nie l'exactitude des faits sur lesquels la démonstration se fonde. « Il n'y a plus de « palmiers, dit-il, dans la partie de la Palestine que l'ar-

(1) Ces hauteurs ont été déduites du degré de l'ébullition de l'eau déterminé au sommet de chaque montagne. Il n'est pas question dans le mémoire d'observations correspondantes faites au bord de la mer. Il semble donc que dans le calcul on ait dû prendre pour la station inférieure non le résultat d'une expérience directe, mais un état moyen. S'il en est ainsi, les déterminations données dans le texte pourraient être affectées d'erreurs assez fortes.

« ticle indique. » Plus bas, cependant, je trouve « qu'à *Jéricho* il y en a quelques uns d'épars. » A Jérusalem M. le maréchal en a vu trois « *à peu près* stériles. » A *Rama*, cité dans l'article en question, « il en existe quelques uns *qui donnent des fruits*; » mais là où il en existe quelques uns il pourrait y en avoir beaucoup. Un seul palmier donnant des fruits mûrs, serait suffisant dans la discussion d'une question de température.

La limite assignée, dans l'*article de l'Annuaire*, à la culture de la vigne est également contestée. Nous transcrirons ici textuellement cette partie du mémoire, afin que les botanistes puissent décider eux-mêmes si les faits rapportés par le duc de Raguse sont de nature à modifier leurs anciennes opinions.

L'article fixe entre les 21° et 22° centigrades, le maximum de température que la vigne comporte pour être productive, et pour justifier cette assertion il dit qu'au Caire, où la température moyenne est de 22°, on ne cultive pas la vigne en grand, et qu'il n'y a que des ceps isolés. Le fait est vrai pour le passé, mais cela tient à toute autre cause. On a fait, depuis peu, des plantations de vignes très considérables, qui promettent de donner de très bons résultats; mais un fait décisif c'est que de tout temps il y a eu et qu'il y a encore des vignes dans le Fayoum, qui est une des provinces les plus chaudes de l'Égypte à cause des collines de sable qui l'environnent de toute part. Ces vignes sont situées aux villages de Fidemia, d'Adjamira et de Tumban; elles sont cultivées par des Cophtes, et donnent des vins agréables. Celui que j'ai bu présente un phénomène singulier dans un climat semblable : il n'est point capiteux, et se trouve

potable dès la seconde année. Pococke, qui voyageait en 1737, parle de la culture de la vigne faite par les Cophtes dans le Fayoum; bien plus, dans la partie supérieure de la Haute-Égypte, à Esné, à 12 lieues au sud de Thèbes, il y a une vigne de l'étendue de plusieurs feddams. Elle avait sans doute pour objet primitif de donner seulement des raisins à manger, mais Jussuff Kiacheff, ancien soldat de l'armée d'Égypte, prisonnier des Mameloucks à l'époque de l'évacuation, resté en Orient, m'a dit avoir amodié cette vigne, avoir fait de très bon vin avec le raisin qu'elle produit, et en avoir obtenu une quantité égale à celle qu'on retire en Europe. On peut donc conclure de ces faits que si en Égypte, jusqu'à il y a peu d'années, la vigne n'a pas été cultivée en grand, c'est que les habitans ne boivent point de vin, et qu'il n'y a aucune induction à en tirer que la vigne ait un maximum de température au dessus duquel elle ne peut fournir au moyen de faire du vin.

Changement de climat en Egypte.

Nous donnons textuellement l'article du mémoire relatif au changement de climat de la Basse-Égypte.

Tout le monde sait qu'il ne pleuvait *jamais* au Caire autrefois (1); très rarement, et pendant des espaces très courts, à Alexandrie : tous les individus encore vivans aujourd'hui, qui appartenaient à l'armée d'Orient, peuvent l'affirmer, et moi-même, qui suis du nombre, je déclare qu'ayant commandé depuis le mois de novembre

---

(1) Cette opinion, quoiqu'elle ait été fort répandue parmi les

1798 jusqu'à la fin d'août 1799, dans cette ville, je n'ai vu pleuvoir qu'une seule fois pendant une demi-heure.

A présent, il pleut chaque année pendant trente à quarante jours, et quelquefois, en hiver, la pluie ne

---

membres de l'expédition d'Égypte, est contraire aux faits. Ainsi je trouve dans Niebuhr qu'en 1761 il y eut au Caire

Une pluie très forte dans la nuit du 13 au 14 novembre;

Qu'en décembre 1761,

Il y eut une petite pluie à midi	le 7
Une petite pluie	le 21
Une pluie de 2 h. le matin; une pluie de 6 h. consécutives le soir	le 22
Une très forte pluie	le 27
Une pluie abondante dans la soirée	le 28
Une pluie extrêmement forte de 10 minutes de durée	le 31

Qu'en janvier 1762,

Il plut depuis le grand matin jusqu'à 10 heures	le 1
Qu'il y eut une grosse pluie	le 7
une petite pluie	le 8

Et qu'en février,

Il plut	le 1
Il plut	le 6

Les observations de M. Coutelle me donnent également pour le Caire

2 jours de pluie en janvier,
4 jours en avril,
1 jour en mai.

Il y a sans doute loin de ces résultats à ceux que M. le duc de Raguse rapporte d'après des *on dit;* mais de même que jadis on se trompait beaucoup en affirmant qu'au Caire il ne pleuvait jamais, ne serait-il pas possible qu'aujourd'hui on exagérât en sens inverse. Espérons que la publication prochaine de quelque registre météorologique conservé dans une des chancelleries des consulats d'Alexandrie ou du Caire fera disparaître ces incertitudes.

cesse pas pendant cinq et six jours, dès la mi-octobre. J'ai été témoin, l'année dernière, d'une pluie qui a duré trois heures. Au Caire, au lieu de quelques gouttes de pluie, qui étaient une chose très rare, il y a annuellement des pluies de quinze à vingt jours en hiver. On suppose que cette modification dans le climat est le résultat des plantations immenses qui ont été faites par ordre du pacha; on porte à vingt millions de pieds d'arbres celles qui ont été exécutées au dessous du Caire.

Ce qui autoriserait à croire à cette cause, c'est l'effet inverse obtenu d'une manière incontestable, quoique déjà fort anciennement, dans la Haute-Égypte, par la destruction des arbres.

On sait que dans cette partie de l'Égypte il ne pleut jamais : eh bien, il en était autrement autrefois. J'ai vu à Thèbes un vieillard nommé Mansour, père du Cheick-el-Belet de Gourna; c'est un homme qui, malgré son grand âge (il a 122 ans), jouit de toutes ses facultés intellectuelles; sa mémoire est excellente, et son esprit est présent et plein de vivacité. Il m'a dit que dans sa jeunesse, sous le règne du sultan Mustapha, il y a 80 ans, il pleuvait assez souvent dans la Haute-Égypte, et qu'alors les montagnes libyques et arabiques qui forment la vallée du Nil, avaient de l'herbe et des arbres qui ombrageaient ces pâturages; que les Arabes y amenaient leurs troupeaux; mais que les arbres avaient été détruits, que les pluies avaient cessé, que les pâturages s'étaient desséchés. Ces arbres étaient de deux espèces; mais quoique je les aie cherchés d'après son indication, je n'ai pu les retrouver aujourd'hui en Égypte. Une des deux avait des feuilles qui ressemblaient à celles des citronniers,

et donnait des pommes douces; l'autre avait des feuilles superposées.

A Kene, plusieurs Turcs âgés, et entre autres Saïd-Hussein, qui remplit les fonctions d'agent consulaire d'Angleterre, m'ont dit tenir les mêmes faits de leurs pères. Enfin je citerai encore Pococke, qui raconte que se trouvant dans la Haute-Égypte, il fut forcé de suspendre momentanément son voyage à cause des pluies qu'il éprouva. Il me paraît donc incontestable qu'il pleuvait autrefois dans la Haute-Égypte. Ces pluies favorisaient la végétation sur les montagnes, et celle-ci servait à contenir les sables du désert, mettait obstacle à leur invasion, qui, si elle avait été toujours, et de temps immémorial, ce qu'elle est aujourd'hui, aurait infailliblement rétréci encore la très étroite vallée du Nil et élevé son sol de manière à la mettre au dessus de toutes les inondations du fleuve.

Le désert que j'ai traversé pour me rendre sur la mer Rouge, renferme quelques places rares où une végétation misérable se fait remarquer. On y trouve de loin en loin quelques arbres à épine dont le bois est de bonne qualité, et dont les jeunes branches et les feuilles sont mangées avec avidité par les chameaux; cet arbre est de la famille des acacias. Dans les années pluvieuses il y a des bassins et des vallées qui peuvent être cultivées, et alors les Arabes-Bédouins viennent y camper, ensemencer et récolter; mais ces pluies arrivent d'une manière très irrégulière, elles deviennent toujours plus rares, les pâturages par conséquent toujours plus arides, et cependant ces pâturages passaient pour excellens il y a quatre-vingts ans, époque à laquelle la tribu des Abadis,

qui les occupe à présent, a quitté l'Yemen pour venir s'y établir, séduite par un état de choses qui n'existe plus aujourd'hui. Les arbres qui s'y trouvaient alors ont presque entièrement disparu. Quoique la tribu des Abadis, forte de 3000 âmes environ et de 10000 chameaux, possède à elle seule un pays d'environ 4000 lieues carrées, elle ne pourrait pas subsister, si le pacha ne lui avait pas donné un supplément de pâturage dans la vallée du Nil, où elle demeure presque toujours. La conservation des arbres et des bois, et à leur défaut le soin des plantations, agissent donc sur le climat d'une manière plus prompte, plus directe et plus puissante qu'on ne le croit ordinairement, et sont une des bases de l'agriculture.

Observations sur un Composé de Bichlorure de Mercure et d'Iode;

PAR M. LASSAIGNE.

Aucune observation n'a encore indiqué l'union de l'iode avec certains chlorures métalliques; celle que nous signalons aujourd'hui tend à prouver que ce métalloïde est susceptible de se combiner, dans une faible proportion, il est vrai, avec le bichlorure de mercure, et de former avec ce composé du deuxième ordre une combinaison jusqu'alors inaperçue des chimistes.

Dans l'examen que nous fîmes, il y a plusieurs années, des propriétés de l'iodure d'amidine, nous constatâmes

à différentes reprises que la solution bleue de cet iodure était décolorée par la solution de sublimé corrosif, et qu'il ne se produisait aucune précipitation pendant cette réaction. Ce fait, sur lequel nous ne nous arrêtâmes pas à cette époque, s'étant représenté dans de nouveaux essais que nous fîmes dernièrement, nous cherchâmes une explication de ce phénomène, qui nous paraissait d'autant plus surprenant qu'il était impossible d'admettre une décomposition du sublimé par l'iode. C'est en faisant des expériences pour arriver à cette explication que nous avons reconnu que l'iode pouvait, sous certaines conditions, s'unir au sublimé et produire avec lui une combinaison incolore soluble et cristallisable, que nous distinguerons provisoirement sous le nom de *bichlorure de mercure iodaré*.

Cette combinaison nouvelle ne peut se produire sous l'influence du calorique; car en chauffant modérément dans un vase sublimatoire un mélange de sublimé et d'iode, dans les proportions où ces deux corps peuvent s'unir, on les voit se séparer suivant l'ordre de leur plus grande volatilité, et sans qu'ils aient contracté aucune union.

La seule circonstance dans laquelle nous ayons observé une réaction, c'est en mêlant ensemble des solutions d'iode et de sublimé; en effet, lorsqu'on verse avec précaution dans une solution aqueuse ou alcoolique d'iode une solution de sublimé, la couleur jaune-foncé de la première solution s'affaiblit, disparaît peu à peu et se trouve bientôt détruite; à ce point, tout l'iode qui était libre se trouve engagé dans une combinaison avec le sublimé, et ce qui est remarquable, c'est qu'il est alors

impossible de le reconnaître avec l'amidine, ni par l'emploi du chlore, ni par celui de l'acide sulfureux, comme cela a lieu avec les composés oxigénés ou hydrogénés de l'iode. Ce fait explique de suite la décoloration de la solution bleue d'iodure d'amidine; car dès que le sublimé corrosif est en contact avec cet iodure, il s'empare de l'iode pour s'y unir, et l'amidine rendue libre reste en solution mêlée à la nouvelle combinaison.

Le moyen d'obtenir cette combinaison pour l'étudier est donc simple, puisqu'il consiste, comme nous l'avons pratiqué, à prendre une solution récente et concentrée d'iode, à y verser une solution concentrée de sublimé jusqu'à ce que la liqueur soit presque entièrement décolorée et à évaporer le produit à une douce chaleur. Le composé qui en provient cristallise par le refroidissement en petites aiguilles blanches, soyeuses, qui se disposent obliquement de chaque côté d'un axe commun, comme le présente la disposition des barbes d'une plume. Si la solution d'iode a été employée en excès, le composé qu'on obtient est rose ou un peu rouge, par une petite quantité de bi-iodure de mercure qui s'est formée par l'acide hydriodique résultant de l'action de l'eau sur une portion d'iode libre; mais il est facile de l'en débarrasser en redissolvant le produit dans l'eau froide, filtrant la solution et la concentrant de nouveau.

Propriétés du bichlorure de mercure ioduré.

Ce composé est incolore et inodore; il a une saveur très styptique, qui ne diffère en rien de celle du sublimé corrosif; le calorique et la lumière ne lui font éprouver

aucune altération ; sous l'influence du premier agent, il se vaporise en entier. L'eau le dissout avec assez de facilité, mais en plus grande quantité à chaud qu'à froid ; l'alcool et l'éther sulfurique le dissolvent aussi.

La solution aqueuse du *bichlorure de mercure ioduré* se comporte avec les réactifs, à quelques exceptions près, comme la solution de sublimé corrosif ; les différences notables qu'elle présente sont les suivantes : 1° l'ammoniaque liquide produit dans la solution de ce nouveau composé un précipité blanc-jaunâtre qui passe au jaune chamois au bout de quelque temps ; 2° le précipité formé par un excès de nitrate d'argent, dans une portion de cette solution, n'est pas entièrement redissous par l'ammoniaque, et il reste de l'iodure d'argent qui s'est formé dans cette réaction ; 3° si, après avoir décomposé une portion de ce bichlorure de mercure ioduré par un excès de solution de potasse caustique, l'on filtre pour séparer le bioxide de mercure hydraté qui s'est produit, on peut alors démontrer, dans la liqueur filtrée, la présence de l'iode en y versant tour-à-tour de la solution d'amidine et de la solution de chlore en petite quantité.

Analyse quantitative. — La détermination du rapport des élémens de ce composé a été obtenue par deux procédés : 1° en estimant directement la quantité de solution titrée de bichlorure de mercure nécessaire pour décolorer une solution alcoolique d'iode étendue d'eau ; 2° en décomposant un poids connu de ce chlorure ioduré par la potasse caustique, et calculant l'iode par le poids d'iodure d'argent formé en précipitant l'iodure de potassium obtenu par une solution de nitrate d'argent, et lavant à l'ammoniaque le précipité.

Les deux expériences que nous avons faites nous portent à regarder ce nouveau chlorure ioduré comme composé de :

Bichlorure de mercure. .	97,88	ou 20 at.
Iode.	2,12	1
	100,00	

La composition théorique se rapprocherait beaucoup de celle déduite de l'expérience, et la formule de ce composé serait exprimée par (20 *Hg Cl*, *I*).

Dans un travail publié en 1826 dans les *Annales de chimie et de physique*, tome 36, page 366, Polydore Boulay avait signalé l'union du bichlorure de mercure avec le bi-iodure du même métal ; mais les combinaisons qu'il a décrites, peu stables d'ailleurs, n'ont aucun rapport avec le composé qui fait l'objet de ce travail. Nous avons reconnu comme lui que le biiodure de mercure pouvait se dissoudre, soit à froid, soit à chaud, dans une solution de sublimé et produire des combinaisons peu stables, variables par leur couleur et les proportions dans lesquelles ils étaient unis. Une seule de ces combinaisons a de l'analogie avec celle que nous avons remarquée, et paraît être isomorphe avec elle, c'est celle que l'on obtient en faisant macérer à la température ordinaire, dans une solution saturée de sublimé, du biiodure de mercure ; une portion de ce dernier composé se dissout et forme une combinaison soluble, incolore, cristallisable et indécomposable par l'eau, tout-à-fait semblable par sa forme cristalline au bichlorure de mercure ioduré que nous avons étudié. Ce composé, résultant, dans cette circon-

stance, de l'union du bichlorure de mercure avec le biiodure de mercure, et que nous distinguerons du précédent par le nom de *bichloroiodure de mercure* pour rappeler sa formation et sa composition, soumis à l'analyse, présente une quantité d'iodure de mercure équivalente à celle de l'iode contenue dans le premier. Nous avons constaté que 100 parties de ce chloroiodure de mercure étaient formées de :

Bichlorure de mercure...	96,070	ou 40 at.
Biiodure de mercure.....	3,930	1
	100,000	

Les 3,93 pour 100 de biiodure de mercure contenues dans ce composé renferment exactement 2,181 pour 100 d'iode, c'est-à-dire, à très peu près la même proportion que dans le *bichlorure de mercure ioduré*.

Si, comme nous l'avons démontré plus haut, le bichlorure de mercure ioduré présente pour sa composition atomique 20 atomes de bichlorure de mercure et 1 atome d'iode, l'analyse du bichloroiodure de mercure démontre qu'il est composé de 40 atomes de bichlorure et 1 atome de biiodure; mais l'atome de biiodure renfermant 2 atomes d'iode, l'on voit que le rapport du bichlorure à ce métalloïde dans ce dernier composé est :: 40 : 2 ou :: 20 : 1, ainsi que cela a lieu pour le premier composé formé directement par le bichlorure et l'iode.

JOURS.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	DU CIEL à midi.	à midi.
1	754,41	+20,8		755,01	+24,6		755,23	+24,7		756,13	+18,3		+26,0	+12,0	Serein.	S. O.
2	753,68	+14,7		753,33	+19,0		753,05	+21,2		756,59	+13,6		+21,3	+14,0	Nuageux.	O. S. O.
3	756,73	+15,8		754,55	+18,5		752,25	+20,0		747,46	+20,1		+21,0	+ 9,2	Légers nuages.	E.
4	746,43	+21,0		746,50	+23,2		745,12	+24,0		745,98	+17,6		+24,7	+17,6	Nuageux.	S. O. fort.
5	748,62	+16,1		750,05	+16,6		750,21	+17,1		750,44	+11,8		+18,4	+14,1	Quelques éclaircies.	O S. O. fort.
6	748,01	+15,0		747,72	+17,4		747,25	+17,8		748,45	+12,2		+18,9	+10,9	Très-nuageux.	S O. violent.
7	749,60	+13,8		749,47	+16,3		749,43	+16,7		751,13	+12,6		+17,8	+ 9,9	Couvert.	S. O.
8	752,00	+14,7		752,02	+13,1		750,99	+16,3		751,68	+10,6		+16,8	+ 8,2	Couvert, pluie.	O. N. O.
9	750,56	+12,8		751,33	+14,7		751,63	+16,3		755,08	+12,8		+16,5	+ 8,3	Couvert.	S.
10	756,24	+14,1		755,49	+13,9		754,11	+13,3		755,06	+ 9,2		+15,1	+ 8,0	Couvert, pluie.	O. S. O.
11	757,55	+11,4		757,60	+11,4		757,02	+14,3		759,28	+10,3		+14,3	+ 6,3	Très-nuageux.	N. N. O.
12	752,62	+11,6		752,23	+12,2		752,70	+10,8		755,09	+10,4		+13,2	+ 9,0	Couvert.	O. N. O.
13	754,39	+12,3		754,17	+13,2		753,80	+14,0		754,27	+11,0		+14,9	+ 8,7	Couvert.	N. N. O. fort.
14	756,05	+11,7		755,45	+ 9,8		755,83	+13,0		756,93	+10,4		+13,0	+ 6,9	Couvert.	E. S. E.
15	757,33	+10,9		757,06	+12,5		755,58	+13,9		756,51	+11,2		+14,3	+ 8,9	Couvert.	N. N. E.
16	756,84	+ 9,8		756,75	+11,1		756,41	+13,4		756,74	+ 9,4		+12,8	+ 8,8	Couvert.	N.
17	756,27	+12,4		756,39	+14,3		755,88	+15,7		755,71	+11,6		+16,0	+ 8,8	Très-nuageux.	N. E.
18	754,40	+12,5		753,74	+15,3		753,51	+17,0		753,89	+13,0		+17,0	+ 6,9	Nuageux.	N. O.
19	754,07	+13,1		754,26	+13,0		754,35	+12,2		755,28	+10,2		+13,2	+10,7	Couvert, pluie.	N. O.
20	756,67	+10,7		756,59	+14,2		755,87	+10,6		757,17	+11,0		+15,6	+ 8,8	Quelques éclaircies.	O. N. O.
21	760,37	+11,2		760,73	+13,0		760,64	+13,7		762,16	+10,7		+14,1	+ 8,4	Nuageux.	O. N. O.
22	764,76	+10,3		764,71	+12,8		763,97	+14,3		764,20	+11,8		+14,7	+ 5,4	Beau ciel.	N. N. O.
23	762,82	+14,2		762,28	+13,6		760,60	+14,4		760,81	+16,4		+16,4	+10,0	Couvert, pluie.	O. S. O.
24	761,96	+18,5		762,27	+19,8		761,88	+20,8		762,83	+15,8		+21,6	+14,2	Couvert.	O.
25	763,65	+17,2		763,81	+18,0		763,25	+19,2		763,43	+16,2		+19,3	+14,2	Couvert.	O.
26	761,88	+17,1		760,66	+20,9		758,98	+22,2		757,15	+17,2		+22,2	+14,5	Beau ciel.	S. E.
27	755,44	+17,6		755,42	+20,8		754,48	+23,1		753,47	+17,6		+23,6	+12,0	Beau ciel.	S.
28	751,99	+17,0		751,37	+18,8		750,81	+17,3		750,62	+13,1		+19,6	+15,0	Nuageux.	S. O.
29	744,65	+13,9		744,62	+18,2		744,37	+17,8		744,62	+14,9		+18,5	+11,2	Nuageux.	S. S. O.
30	744,76	+12,7		746,18	+14,5		747,90	+12,4		750,61	+ 8,9		+15,2	+12,0	Nuageux.	O. S. O.
1	751,63	+15,9		751,55	+17,7		750,92	+18,8		751,80	+13,9		+19,6	+12,0	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	755,62	+11,6		755,42	+12,7		755,17	+13,4		756,09	+11,8		+14,4	+ 8,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 6,424
3	757,25	+15,0		757,20	+17,0		756,67	+17,5		756,99	+14,3		+18,5	+11,7	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse 5,562
	754,83	+14,2		754,72	+15,8		754,25	+16,6		754,96	+13,3		+17,5	+10,7	Moyenne du mois + 14,1.	

Notices diverses ;

PAR MM. J. LIEBIG ET PELOUZE (1) ;

Sur un nouvel éther qui procure aux vins leur odeur particulière.

Tout le monde sait qu'un mélange d'alcool et d'eau dans les mêmes proportions que celles que présente le vin, n'a, pour ainsi dire, aucune odeur, tandis que l'on peut distinguer avec la plus grande facilité s'il y a du vin dans une bouteille vide qui en renferme à peine encore quelques gouttes. Cette odeur caractéristique que tous les vins présentent à un degré plus ou moins marqué est produite par une substance particulière qui présente tous les caractères des huiles essentielles. Ce que l'on appelle communément la fleur, l'arôme, ou plus particulièrement le *bouquet du vin* est produit par une substance qui ne possède pas d'odeur, et par conséquent elle ne doit pas être confondue avec la matière qui est le sujet de cette notice. On sait que cette substance n'est pas volatile ; elle paraît différente dans les diverses espèces de vins, et dans la plupart elle manque complétement.

Lorsqu'on soumet à la distillation de grandes quantités de vin, on obtient à la fin de l'opération une petite

---

(1) Toutes les expériences qui font le sujet de ce travail ont été faites à Giessen, pendant un séjour que j'ai fait dans cette ville auprès de mon honorable ami, M. Liebig. J. Pelouze.

quantité d'une substance huileuse. On obtient également cette substance dans la distillation de la lie de vin, et particulièrement de celle qui se dépose au fond des tonneaux, après que la fermentation a commencé.

La distillation de cette lie de vin, ou de ce vin mélangé de ferment, donne encore un certain profit : on en retire une certaine quantité d'alcool et de l'huile dont il est question ici. Comme cette levure de vin forme une pâte assez épaisse, on la mélange avec la moitié de son volume d'eau, puis on la distille à feu nu, en prenant les précautions nécessaires pour que la matière ne se carbonise pas. Le produit de la distillation marque 15° à l'aréomètre de Cartier; on le distille une seconde fois, ce qui le porte à 22°. A la fin de cette seconde distillation, lorsque l'eau-de-vie ne marque plus que 15°, on voit arriver l'huile. Sur 10,000 kil. du produit distillé, on obtient environ 1 kil. d'huile, et l'on peut admettre que cette substance forme environ la $\frac{1}{40000}$ partie du vin. C'est à M. Deleschamps que nous devons les renseignemens qui précèdent sur l'extraction de l'huile éthérée du vin; et c'est lui qui a mis à notre disposition une quantité assez considérable de cette substance précieuse pour en faire une étude complète.

L'huile brute a une saveur forte, le plus souvent elle est incolore, quelquefois cependant elle est légèrement colorée en vert, ce qui tient à la présence d'une petite quantité d'oxide de cuivre, comme il est facile de s'en assurer par les réactifs; l'addition d'une petite quantité d'acide hydrosulfurique fait disparaître cette couleur. Par la distillation, on obtient l'huile tout-à-fait incolore.

Nous n'indiquerons les moyens de purifier cette sub-

stance qu'après avoir parlé de sa composition et de ses principales propriétés, dont la connaissance est nécessaire pour comprendre les procédés que nous avons suivis.

L'huile éthérée des vins renferme une quantité considérable d'oxigène; sa constitution est néanmoins bien différente de celle des huiles essentielles oxigénées connues jusqu'à présent. Elle consiste en une combinaison d'un nouvel acide particulier, présentant de l'analogie avec les acides gras, avec de l'éther. D'après cela elle rentre tout-à-fait dans la classe des éthers composés. C'est le premier exemple d'un éther, qui, insoluble dans l'eau, se produise pendant la fermentation vineuse sans la coopération du chimiste. La grande ressemblance que cette substance présente avec les huiles essentielles doit porter à étudier ces dernières substances sous le même point de vue, et il est probable que nous parviendrons à jeter quelque lumière sur cette classe de combinaisons organiques. Nous avons appelé le nouvel *acide œnanthique*, et par suite l'huile essentielle doit prendre le nom d'*Ether œnanthique*.

Ether œnanthique.

L'éther brut renferme en mélange des quantités variables d'acide libre; comme il est plus volatil que l'acide, on peut, pour ainsi dire, l'obtenir isolé de cet acide par une simple distillation, en ne recueillant que le premier quart du produit. Pour l'obtenir tout-à-fait pur, il est préférable de l'agiter fréquemment avec une dissolution chaude de carbonate de soude, qui dissout l'acide

libre sans altérer l'éther. Le mélange est laiteux et ne s'éclaircit même pas par un long repos ; mais si on le soumet pendant quelque temps à l'ébullition, alors l'éther se sépare et forme à la surface du liquide aqueux une couche que l'on peut enlever facilement. En l'agitant avec des fragmens de chlorure de calcium, on lui enlève ensuite facilement la petite quantité d'eau ou d'alcool qu'il peut encore retenir.

L'éther purifié de cette manière est très fluide, à peu près comme l'huile essentielle de moutarde ; il est sans couleur, il a une odeur de vin extrêmement forte et qui est presque enivrante quand on la respire de près. Sa saveur est très forte et désagréable. Il se dissout facilement dans l'éther et dans l'alcool, même quand ce dernier est assez étendu ; l'eau n'en dissout pas sensiblement. Sa densité est 0,862 ; sa volatilité est très faible ; quand on le distille avec de l'eau, sur une livre d'eau qui passe à la distillation, il n'arrive au plus que 6 grammes d'éther. Il bout entre 225 et 230° C., sous la pression de $0^{m},747$.

Analysé par l'oxide de cuivre, il a donné les résultats suivans :

I. 0,360 gr. ont donné 0,932 d'acide carbonique et 0,384 d'eau.

II. 0,3137 gr. ont donné 0,8235 d'acide carbonique et 0,335 d'eau.

III. 0,258 gr. ont donné 0,672 d'acide carbonique et 0,280 d'eau.

Ce qui donne sur 100 :

	I.	II.	III.
Carbone	71,815	72,50	72,02
Hydrogène ...	11,844	11,86	12,05
Oxigène......	16,341	15,64	15,93

Ce qui conduit à la composition théorique suivante :

18 at.	carbone......	1375,86	72,39
36	hydrogène....	224,63	11,82
3	oxigène......	300,00	15,79
1 at.	éther œnanthique..	1900,49	100,00

Comme vérification nous avons pris la densité de sa vapeur.

Poids du ballon plein d'air à 12°...	10,221 gr.
Poids du ballon plein de vapeur...	10,578

Température de la vapeur..	292° C.
Hauteur barométrique.....	$0^m,747$

De ces données on déduit pour le poids de 1,000 CC. de vapeur à 0°, et à la pression de $0^m,760$, 13,654 gr., et pour la densité de sa vapeur 10,508. Par le calcul on trouve :

18 vol.	carbone....	15,17022
36	hydrogène..	2,47680
3	oxigène....	3,30678

$$\text{Densité calculée} \ldots\ldots \frac{20,95380}{2} = 10,4769$$

L'accord est aussi parfait qu'on peut le désirer.

L'éther œnanthique est décomposé instantanément par

les alcalis caustiques, mais les carbonates alcalins ne lui font pas subir d'altération sensible. Il n'est pas non plus altéré par l'ammoniaque, soit gazeux, soit en dissolution, même sous l'influence d'une douce chaleur.

Quand on le fait bouillir avec de la potasse caustique, on le voit disparaître en très peu d'instans, et si l'on fait l'opération dans un appareil distillatoire, on obtient une quantité considérable d'alcool, et la liqueur renferme une combinaison très soluble dans l'eau de l'acide œnanthique avec la potasse. Si on décompose cette combinaison par l'acide sulfurique étendu, l'acide œnanthique se sépare immédiatement, et vient former une couche huileuse inodore à la surface du liquide.

Acide œnanthique.

L'acide œnanthique séparé de ses combinaisons alcalines au moyen de l'acide sulfurique, doit être lavé avec beaucoup de soin à l'eau chaude. On peut ensuite le sécher, soit en l'agitant avec du chlorure de calcium, soit en l'exposant dans le vide sur l'acide sulfurique concentré.

On obtient de cette manière l'acide œnanthique hydraté. A la température de 13,2 cet acide est d'un blanc parfait et présente une consistance butireuse, mais à une température supérieure il se fond et forme une huile incolore, sans saveur ni odeur, qui rougit le tournesol, se dissout facilement dans les alcalis caustiques et dans les carbonates alcalins. Cet acide, comme tous les acides gras, forme deux séries de sels, les uns acides, sans cependant manifester de réaction

sensible, les autres neutres, qui présentent une réaction alcaline très prononcée. Il se dissout facilement dans l'éther et dans l'alcool. Lorsqu'on neutralise une dissolution chaude de l'acide œnanthique avec la potasse jusqu'à ce que la liqueur ne manifeste ni réaction acide ni réaction alcaline, et qu'on laisse refroidir, la liqueur se prend en une masse pâteuse formée par des aiguilles extrêmement fines qui présentent un éclat soyeux après la dessication. C'est le sel acide de potasse.

Si l'on dissout à chaud de l'acide œnanthique dans du carbonate de soude, qu'on évapore la dissolution à sec, et qu'on reprenne par l'alcool, on dissout de l'œnanthate neutre de soude, et le carbonate de soude reste. La dissolution de l'œnanthate se prend en une masse gélatineuse à demi transparente par le refroidissement.

Si l'on mélange à froid de l'acide œnanthique avec une dissolution d'acétate de plomb, on voit se former immédiatement des flocons blancs d'un sel insoluble. L'acétate de cuivre produit une décomposition analogue. Ces sels sont des sels acides, qui sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent facilement dans l'alcool; on peut les obtenir cristallisés en laissant refroidir une dissolution alcoolique saturée.

Il est cependant fort difficile d'obtenir par ce moyen des sels exempts d'acide libre adhérent. Si on les lave avec de l'alcool, alors ils se décomposent en sels plus acides et en sels basiques.

Nous nous sommes donnés beaucoup de peine pour déterminer la capacité de saturation de l'acide par l'analyse de quelques uns de ces sels, sans obtenir de résultat satisfaisant. Heureusement il ne peut rester de doute

sur son poids atomique, après les analyses que nous avons données de l'éther, la détermination de la densité de sa vapeur, enfin après l'analyse de l'acide à l'état d'hydrate et à l'état anhydre.

Le temps ne nous a pas permis d'étudier avec beaucoup de détails les sels que forme l'acide œnanthique. Ces sels, comme ceux formés par les acides gras, présentent toujours d'assez grandes difficultés. Cet objet doit être soumis encore à une étude particulière. Pour le moment, nous nous contenterons d'indiquer seulement quelques résultats que nous avons obtenus.

Une dissolution d'œnanthate neutre de soude fut précipitée successivement par de l'acétate de cuivre, de nitrate d'argent et de l'acétate de plomb, les précipités furent lavés avec soin et séchés dans le vide sur l'acide sulfurique.

0,2860 d'œnanthate de cuivre ont donné 0,0785 d'oxide.
0,405 » » » 0,101 »

De la première analyse on déduit ce nombre proportionnel 1438, de la seconde 1420; nous regardons ces deux nombres comme ceux qui s'approchent le plus du véritable nombre proportionnel.

0,368 de sel de plomb ont donné 0,143 de métal.
0,380 » » 0,150 »

La première analyse donne 2098, la seconde 2044.

0,251 du sel d'argent ont donné 0,089 de métal.
0,296 » » 0,106 »

De la première analyse on déduit le nombre 2342,... de la seconde le nombre 2301,...

Si l'on fait attention que ces différens œnanthates ont été obtenus au moyen du même œnanthate de soude et des dissolutions neutres des sels métalliques, on ne peut pas douter un instant que les sels de plomb et d'argent qui présentent des rapports bien différens entre la quantité d'acide et de base, non seulement entre eux, mais encore avec le sel de cuivre, sont des mélanges de sels neutres et de sels acides. Si le véritable poids atomique de l'acide est 1438, alors les sels de plomb et d'argent que nous avons analysés renferment 2 at. de base sur 3 at. d'acide.

Pour montrer jusqu'à quel point est facile la décomposition de ces sels, nous allons dire ici comment se comporte le sel de cuivre que l'on obtient en versant une dissolution chaude d'acétate de cuivre dans l'alcool avec une dissolution d'acide œnanthique dans le même liquide. Le précipité que l'on obtient ainsi s'agglomère dans l'eau chaude, et après le refroidissement on a une masse dure et qui se laisse broyer facilement. Si on traite cette matière par l'alcool bouillant, on la sépare en deux combinaisons, dont l'une est très soluble dans l'alcool et reste comme résidu, tandis que la seconde se dissout et se dépose ensuite par le refroidissement. Cette dernière combinaison a donné les résultats suivans :

I. 0,330 gr. de sel ont donné 0,062 d'oxide.

De la première on a obtenu :

II. 0,810 gr. de sel ont donné 0,230.

La première analyse donne pour le poids atomique le nombre 2140, qui s'accorde avec ceux qu'ont donné les sels de plomb et d'argent, et la seconde conduit au

nombre 1250, qui ne s'accorde avec aucun de ceux obtenus précédemment.

Analyse de l'acide œnanthique hydraté.

I. 0,420 gr. d'acide ont donné 1,057 d'acide carbonique et 0,439 d'eau.

II. 0,4275 gr. d'acide ont donné 1,080 d'acide carbonique.

III. 0,3535 gr. d'acide ont donné 0,875 d'acide carbonique et 0,368 d'eau.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Carbone	69,28	69,74	68,59
Hydrogène ..	11,54	»	11,56
Oxigène.....	19,18	»	19,85

Ces nombres conduisent aux résultats suivans :

14 at. carbone........	1070,12	69,22
28 hydrogène	174,71	11,39
3 oxigène........	300,00	19,39
1 at. acide œnanthique hydraté	1544,83	100,00

Acide œnanthique anhydre. — L'acide œnanthique hydraté soumis à la distillation abandonne son eau et se change en acide anhydre. Au commencement il passe un mélange d'acide hydraté et d'eau, mais ensuite on obtient l'acide anhydre. L'ébullition commence à 260° et monte à la fin jusqu'à 293 ou 295°, mais alors l'acide se colore un peu.

L'acide anhydre possède un point d'ébullition plus

élevé que l'acide hydraté. Son point de fusion est aussi plus élevé. L'acide œnanthique anhydre fondu ne se solidifie que vers 31° C.

L'acide anhydre a donné à l'analyse :

I. 0,2595 gr. d'acide ont donné 0,6975 d'acide carbonique et 0,286 d'eau.

II. 0,348 gr. ont donné 0,948 d'acide carbonique et 0,381 d'eau.

ce qui donne pour 100 parties :

	I.	II.
Carbone......	74,32	75,01
Hydrogène....	12,20	12,18
Oxigène......	13,58	13,81

correspondant à la formule :

14	at. carbone......	1070,12	74,71
26	hydrogène....	162,23	11,33
2	oxigène......	200,00	13,96
1	at. acide anhydre....	1432,35	100,00

Il est facile de voir que l'on obtient la composition de l'acide œnanthique anhydre quand on retranche un atome d'eau à l'acide hydraté, ou un atome d'éther $C^{18} H^{36} O^3 — C^4 H^{10} O$ à l'éther œnanthique. L'accord parfait qui existe dans toutes ces analyses ne permet pas d'élever de doutes sur la composition de l'acide. D'après la composition connue de l'acide œnanthique et la densité vapeur de l'éther œnanthique, on voit que 1 vol, d'éther renferme ½ vol. d'acide œnanthique,

½ d'éther.

Quant à ce qui regarde la présence de cet acide dans le vin, c'est à des recherches postérieures à nous montrer s'il existe dans les pepins du raisin ou en dissolution dans le suc probablement en combinaison avec un alcali. Il est possible et même probable que l'éther œnanthique ne se forme dans les vins que pendant la fermentation et le travail qui la suit. L'odeur beaucoup plus forte que présentent les vins vieux, et leur consistance un peu huileuse, peut provenir d'une plus grande quantité d'éther œnanthique qu'ils renfermeraient. L'acide œnanthique entre certainement dans tous les vins, et il serait à rechercher si l'éther œnanthique n'exerce pas une action particulière sur l'organisation, et n'augmente pas encore l'enivrement produit par l'alcool. La propriété que possèdent tous les vins de renfermer cet éther œnanthique distingue maintenant également très bien sous le rapport chimique ces liquides de toutes les autres liqueurs alcooliques produites par fermentation, et l'on peut espérer que par la suite on parviendra également à séparer d'autres principes qui produisent les différentes variétés de vins, et qui, jusqu'à présent, ont échappé aux recherches, probablement à cause de leur petite quantité.

Nous sommes parvenus à recomposer l'éther œnanthique avec l'acide œnanthique isolé. Si l'on chauffe 5 parties d'éthérosulfate de potasse avec une partie d'acide œnanthique hydraté, le mélange se fond; et si l'on chauffe jusqu'à 150°, on voit se former à la surface un liquide huileux, qui est un mélange d'éther œnanthique et d'acide encore libre. Si l'on sépare cette couche huileuse et si on la chauffe avec une dissolution de carbonate de soude, on

dissout l'acide libre et l'éther reste à l'état de pureté. Si on l'agite avec une dissolution d'acétate de plomb, il vient nager à la surface en présentant son odeur caractéristique et sans qu'il se forme de flocons d'œnanthate de plomb.

Acide mellitique.

La composition de cet acide remarquable ne paraît pas avoir besoin de nouvelles recherches après les travaux qui ont été publiés sur ce sujet, mais le point de vue sous lequel M. Dulong a présenté la composition de l'acide oxalique et des oxalates nous a engagés à faire quelques expériences sur les sels que forme l'acide mellitique; malheureusement il nous a été impossible de nous procurer une quantité suffisante de cette substance précieuse, et nous sommes obligés de nous contenter des observations incomplètes que nous avons été conduits à faire, ainsi que des conclusions auxquelles nous avons été amenés. La composition de l'acide mellitique dans le sel d'argent séché est représentée par la formule $C^4\,O^3$, mais nous croyons qu'on ne peut pas admettre que c'est celle de l'acide mellitique lui-même; nous considérons au contraire cet acide comme un hydracide formé par la combinaison d'un radical $C^4\,O^4$, avec 2 at. d'hydrogène. D'après cette manière de voir, l'eau ne serait pas contenue comme telle dans l'acide mellitique hydraté, mais son oxigène entrerait comme élément constituant du radical. Nous ne nous dissimulons pas la difficulté qu'il y a à appuyer cette manière de voir par des preuves irrésistibles; cette difficulté consiste en grande partie en ce que

l'on est habitué à étendre les propriétés des hydracides à radical simple aux composés analogues renfermant des radicaux composés ; mais d'après la nature même de la chose, il doit au contraire exister des différences extrêmement notables entre ces deux genres de composés, principalement si le radical renferme de l'oxigène. On ne peut pas hésiter à admettre l'existence de combinaisons de métaux avec des oxides de carbone, le métal s'y trouvant à l'état métallique et non à l'état d'oxide. Il suffit en effet pour cela de se rappeler la substance très remarquable que l'on obtient en faisant agir le gaz oxide de carbone sur le potassium. Ce composé se change au contact de l'eau en croconate et en oxalate de potasse, l'eau fournissant dans cette circonstance l'oxigène, qui change le métal en alcali.

Toutes les analyses connues jusqu'ici des mellitates se prononcent contre la composition $C^4 O^3$, que l'on admet généralement pour cet acide. D'après la formule $C^4 O^3$, le poids atomique de l'acide est 605,748 — et 100 p. de mellitate de plomb sec devraient d'après cela renfermer 69,7 d'oxide de plomb. M. Wohler n'en a trouvé que 67,05, et le poids atomique calculé d'après cela serait à peu près 718,227.

Le mellitate d'argent donne des résultats encore plus dignes de remarque. Ce sel est d'un blanc de neige et ne noircit pas à la lumière comme les autres sels insolubles d'argent. Si on le laisse pendant 24 heures exposé dans le vide sec et qu'ensuite on détermine l'argent contenu, on trouve que sur 100 parties il renferme 66,92 d'oxide d'argent, d'où l'on déduit le nombre proportionnel 718,... très près de celui que donne le mellitate de

plomb. Ce nombre est plus grand de 112,... c'est-à-dire, du poids d'un atome d'eau, que le nombre 605,748 que donne la formule $C^4 O^3$.

A 100° le sel d'argent desséché dans le vide ne perd rien de son poids ; à une température plus élevée, on remarque qu'il abandonne de l'eau, et ce dégagement d'humidité ne cesse qu'après que le sel a été maintenu pendant long-temps dans le vide et à une température de 180°; mais à cette température il s'altère et il noircit. Il ne renferme plus alors d'eau ; si on le chauffe davantage, il produit une légère détonation, et il reste une masse légère et volumineuse de charbon et d'argent probablement en combinaison; si la décomposition a été faite dans un tube, on ne remarque aucune trace d'humidité. On peut retirer de l'acide mellitique de mellitate d'argent séché à une haute température en décomposant ce sel par l'acide hydrochlorique ou par l'hydrogène sulfuré.

Le sel d'argent séché dans le vide renferme $C^4 O^4 H^2 + Ag\,O$, celui desséché à une haute température renferme $C^4 O^4 Ag$. La question que nous nous proposons de résoudre est celle-ci : L'eau que le sel abandonne à une haute température était-elle contenue comme telle, ou ne provient-elle pas plutôt de la réduction de l'oxide d'argent, l'oxigène de cet oxide se combinant avec l'hydrogène de l'acide $C^4 O^4 H^2$? C'est cette dernière opinion qui nous paraît la plus probable. 1,7155 de mellitate d'argent séché dans le vide nous ont donné à une haute température 0,080 d'eau. En brûlant ce sel avec l'oxide de cuivre nous avons encore obtenu 0,026 d'eau, en tout 0,106, ce qui fait un peu plus qu'un atome. Cela tient probablement à ce que pendant la pesée le

sel desséché a attiré un peu d'eau hygrométrique.

L'observation a montré que tous les sels d'argent abandonnent leur eau de cristallisation à 100°. Le mellitate d'argent ferait seul exception si l'on admettait que l'eau que ce sel n'abandonne qu'à 180° est contenue à l'état d'eau.

Le mellitate de cuivre en jolis cristaux bien nets, tels que ceux que l'on obtient en versant une dissolution saturée d'acétate de cuivre dans l'acide mellitique, et laissant reposer pendant quelques jours le dépôt abondant qui le forme, après avoir été séché à 100°, n'abandonne plus d'eau à une température supérieure; ce n'est que vers le point où le sel commence à noircir et à se décomposer que l'on voit apparaître une grande quantité d'eau. Le mellitate de potasse et de chaux se compose absolument de la même manière.

Il nous semble évident, d'après cela, que l'acide mellitique dans ces sels desséchés à 100° présente la composition $C^4 O^4 H^2$. Considéré comme un oxacide, l'acide mellitique se combinerait simplement avec les bases, et le mellitate d'argent séché à 180°, sortirait de la classe des sels ordinaires; envisagé comme un hydracide, il se combinerait directement avec les oxides métalliques sans les réduire, de la même manière que les bases organiques se comportent avec les hydracides inorganiques, seulement le sel d'argent présenterait à la température de 180° une réduction de l'oxide aux dépens de l'hydrogène de l'acide, et il se formerait alors une combinaison du radical de l'hydrogène avec le métal réduit (1).

---

(1) La différence entre l'acide mellitique considéré comme hydra-

Nous avons essayé de produire une combinaison d'iode avec le radical de l'acide mellitique, en chauffant de l'iode avec le sel d'argent préalablement exposé à la température de 180°. On obtient en effet dans cette circonstance, outre l'iodure d'argent, une substance blanche, cristalline, soluble dans l'eau, possédant un goût acide et astringent, rougissant fortement le papier de tournesol. Mais nous n'avons obtenu qu'une trop petite quantité de cette substance pour pouvoir l'examiner.

On sait que le mellitate d'ammoniaque affecte deux formes cristallines différentes ; les deux espèces de cristaux restent brillans et transparens dans les eaux mères ; mais l'une des deux devient bientôt, lorsqu'on l'a retirée

---

cide et les hydracides ordinaires n'est pas plus grande que celle qui existe entre l'ammoniaque et les alcalis végétaux. Il est admis que des oxides métalliques mis en présence des hydracides se décomposent mutuellement, et pour produire avec l'ammoniaque et un oxacide une combinaison dans laquelle l'acide peut être remplacé par d'autres acides et la base par d'autres bases, il faut satisfaire à une certaine condition sans laquelle le sel ammoniacal cherché ne se produit pas. Cette condition est la présence de 1 at. d'eau. On ne remarque rien de semblable pour les bases végétales, quelque analogie qu'elles présentent d'ailleurs avec l'ammoniaque. Ainsi on peut obtenir directement des sulfates anhydres de morphine et de strychnine, et nous nous sommes assurés par une expérience directe que de la quinine bien sèche absorbait le gaz acide sulfureux avec dégagement de chaleur, et produisait le sel ordinaire anhydre. Ainsi la belle théorie que M. Berzélius a donnée pour les combinaisons de l'ammoniaque ne peut pas être étendue aux bases organiques. C'est d'une manière tout-à-fait semblable qu'il faut envisager l'acide mellitique comme hydracide. Dans la plupart des cas les sels de cet acide sont analogues à ceux que forment les oxacides ; mais dans certaines circonstances il y a une décomposition, et celle-ci enlève à l'acide son hydrogène.

de la dissolution, subitement laiteuse et opaque, bientôt même les cristaux se résolvent en poussière. Les cristaux de la seconde espèce conservent, au contraire, pendant très long-temps leurs propriétés. Cette dernière espèce correspond à la formule $C^4\ O^4\ N^2\ H^8$, tandis que la première contient encore en outre une quantité considérable d'eau, mais qu'il est fort difficile de déterminer à cause de la prompte décomposition du sel. Nous considérons le sel permanent comme la combinaison anhydre de l'hydracide, et l'autre sel comme un sel ammoniacal, avec de l'eau de cristallisation, dans lequel l'acide se comporte comme oxacide.

L'analyse du sel d'argent desséché à 180° a suffisamment confirmé ces résultats précédemment obtenus. 0,618 de sel d'argent ont donné 0,533 chlorure d'argent. On déduit de là par le poids atomique du sel d'argent $C^4\ O^4\ Ag$ le nombre 2081,... à la place de 2057,... déduit de la composition théorique :

4 at.	carbone......	305,748	14,85
4	oxigène......	400,000	19,44
1	argent.......	1351,607	65,71
	1 atome......	2057,355	100,00

La combustion avec l'oxide de cuivre a donné de 1,231 du sel d'argent, 0,026 d'eau et 0,647 d'acide carbonique. Comme ce sel ne donne aucune trace d'eau quand on le chauffe seul dans un tube fermé par un bout, il faut nécessairement considérer l'eau obtenue dans cette expérience comme de l'eau hygrométrique retenue par l'oxide de cuivre. D'après cela le sel d'argent renferme :

Carbone.........	14,728
Oxigène.........	19,562
Argent..........	65,710

Acide mucique et éther mucique.

D'après les recherches de M. Berzélius la composition de l'acide mucique cristallisé est représentée par la formule $C^6 H^{10} O^8$; on a admis que contrairement à ce qui a lieu pour les autres acides analogues, l'acide mucique ainsi composé n'était pas un hydrate, qu'il se combinait au contraire avec les bases, sans changement. En effet, par l'analyse du mucate de plomb, M. Berzélius a trouvé exactement le poids atomique qui répond à la formule ci-dessus, et M. Trommsdorff est parvenu au même résultat par ses analyses des sels d'ammoniaque, de potasse, de soude, de baryte, de strontiane et de chaux. D'après cela l'acide mucique serait parmi tous les oxacides le seul qui fût capable de former à l'état anhydre un véritable sel avec l'ammoniaque. Cette anomalie vient d'être éclairée par un beau travail de M. Malaguti.

M. Malaguti est notamment parvenu à préparer l'éther mucique qui, entre autres propriétés remarquables, possède celle de se dissoudre dans l'eau et de cristaliser facilement. En analysant cette substance par l'oxide de cuivre, il trouva qu'elle se composait de carbone, d'hydrogène et d'oxigène dans les rapports qu'exprime la formule $C^{10} H^{18} O^8$. Or si l'on retranche de cette formule les élémens de l'acide mucique, tel qu'on l'admet

actuellement, c'est-à-dire $C^6 H^{10} O^8$, il reste $C^4 H^8$, c'est-à-dire de l'hydrogène bicarboné. On conçoit d'après cela de quelle importance est ce résultat pour la théorie de l'éther et de ses combinaisons.

Si l'acide mucique anhydre est exprimé par la formule $C^6 H^{10} O^8$, et si l'éther est en effet l'hydrate du gaz oléfiant $C^4 H^8 + Aq$, alors la composition de l'éther mucique décide d'une manière irrévocable en faveur de la théorie admise généralement en France sur les combinaisons de l'éther. Mais M. Malaguti est au contraire arrivé par ses recherches à un résultat tout-à-fait favorable à la théorie d'après laquelle l'éther n'est pas un hydrate, mais un oxide d'un hydrogène carboné. Ce chimiste a trouvé en effet que l'acide mucique cristallisé renferme un atome d'eau qu'il perd en se combinant avec l'oxide d'argent. D'après cela, la composition de l'acide mucique anhydre serait $C^6 H^8 O^7$.

Nous avons répété les expériences de M. Malaguti et nous les avons trouvées tout-à-fait exactes.

0,3625 d'éther mucique ont donné 0,223 d'eau et 0,592 d'acide carbonique, ce qui donne pour 100 parties :

Carbone..........	45,3567
Hydrogène........	6,8659
Oxigène..........	47,7775

correspondant à la composition théorique suivante :

10 at.	carbone......	764,370	45,5
18	hydrogène..	112,316	6,7
8	oxigène.....	800,000	47,8
		1676,686	100,0

De plus nous avons obtenu de :

I. 0,454 mucate d'argent 0,231 argent métallique.
II. 0,368 » 0,185 »

La première analyse donne pour le nombre proportionnel de l'acide 1206,.... la seconde 1211, ou bien le sel renfermerait :

	I.	II.
Acide mucique.....	45,38	45,48
Oxide d'argent.....	54,62	54,52

La formule $C^4 H^8 O^7$ conduit au nombre 1208,550; d'après elle le mucate d'argent renfermerait :

Acide mucique	45,44
Oxide d'argent.....	54,56
	100,00

Acide xanthique.

M. Zeise a fait connaître dans l'année 1834, et notamment dans le volume XXXII, p. 307 des Annales de Poggendorff, l'analyse d'un sel très remarquable trouvé par lui, le xanthate de potasse. De ces recherches il résulte que l'acide de ce sel doit être considéré comme une combinaison de sulfure de carbone avec de l'éther, $C^2 S^4 + C^4 H^{10} O$. Les recherches de ce chimiste qui font connaître en détail les propriétés de cet acide et ses combinaisons avec les bases, ont paru plus tard, en septembre 1835, dans le volume XXXV, page 487 des mêmes annales. Dans ce grand travail exécuté avec le

soin et la conscience qui caractérisent M. Zeise, ce chimiste fit voir que l'acide xanthique isolé de ses combinaisons par un acide, se décomposait déjà spontanément, à la température de 20°, avec développement de chaleur, en alcool et en sulfure de carbone. Les analyses des sels de soude, de baryte et de plomb ont montré que la composition déduite du sel de potasse convenait également aux sels précédens, et par conséquent que les xanthates renfermaient également à l'état sec les élémens de l'éther et du sulfure de carbone.

Sous le titre de « Chimie du sulfure de carbone, » M. Couerbe a publié dans le LXIe volume des *Annales de Chimie et de Physique*, un Mémoire dans lequel il traite le même sujet que M. Zeise. D'accord avec ce dernier chimiste sur la composition des xanthates alcalins, M. Couerbe en diffère complétement par la manière dont il envisage la constitution du xanthate de plomb. Tandis qu'il assigne aux premiers la formule générale $Ro\ C^4\ H^{10}\ O, + 2\ S^2\ C$, il représente le dernier par $Pb\ O, C^4\ H^8, 2\ S^2\ C$. Si l'on admet que l'éther est un hydrate du gaz oléfiant, il faut également admettre que dans cette dernière combinaison *deux* atomes d'eau, celui de l'acide hydraté et celui de l'éther, sont remplacés par *un seul* atome d'oxide de plomb. Cette substitution très naturelle dans une combinaison basique, mais sans exemple dans une combinaison neutre, ne paraît pas avoir éveillé l'attention de M. Couerbe. Il s'est contenté de brûler le xanthate de plomb avec l'oxide de cuivre, pour déterminer les quantités de carbone et d'hydrogène renfermées dans ce sel au lieu de chercher d'une manière beaucoup plus sûre par

la détermination de la base, le poids atomique de l'acide.

Dans trois analyses, M. Couerbe a obtenu pour 100 de sel de plomb, 17,83, 17,32, 17,42 de carbone, tandis que la formule $Pb\ O,\ C^4 H^8 + 2\ S^2\ C$, n'en donne que 16,940. Sans s'expliquer sur cet excès de carbone fourni par l'expérience, M. Couerbe ajoute, page 250 de son Mémoire : « *Ces analyses suffisent pour être persuadé que l'acide xanthique perd 1 atome d'eau en se combinant avec l'oxide de plomb.* »

La combustion du xanthate de plomb par l'oxide de cuivre, donne avec de l'acide carbonique une quantité considérable d'acide sulfureux, et si on n'a pas la précaution d'absorber ce dernier par de l'oxide puce de plomb, on se trouve exposé à arriver à des résultats entachés des plus graves erreurs.

L'analyse du xanthate de plomb, par M. Zeise, celles du même composé et du xanthate d'argent que nous avons faites, ne nous semblent laisser aucun doute sur l'inexactitude des données de M. Couerbe.

Analyse du xanthate de plomb, par M. Zeise.

0,9025 de xanthate de plomb donnent 0,609 de sulfate de plomb, ou pour 100 parties :

Oxide de plomb.....	49,638
Acide.............	50,362

0,423 de sel de plomb ont fourni 0,2475 d'acide carbonique, et 0,0840 d'eau, ou pour 100 parties :

Carbone.......	16,179
Hydrogène.....	2,216

D'après la formule $C^2\ S^4,\ C^4\ H^{10}\ O,\ Pb\ O$, on obtient :

Carbone............	16,27
Hydrogène..........	2,20
Oxide de plomb......	49,44

Nous avons obtenu de 0,651 de xanthate d'argent, 0,407 de chlorure d'argent, ce qui donne pour ce poids atomique de l'acide le nombre 1418,....; celui que l'on déduit de la formule de M. Zeise est 1425,679 : ils s'accordent autant qu'on peut le désirer.

1,210 de sel de plomb ont fourni 0,600 de sulfate de plomb, correspondant à 49,58 d'oxide de plomb. D'après la formule de M. Couerbe, on aurait dû en obtenir 51,497.

0,620 de sel de plomb ont fourni 0,364 d'acide carbonique, et 0,124 d'eau, ou pour 100 parties :

Carbone..........	16,20
Hydrogène........	2,21

Sur la constitution du sucre.

Afin d'établir une certaine relation entre les produits de la fermentation vineuse et le sucre, on a supposé que ce dernier contenait de l'acide carbonique et de l'éther tout formés, supposition qu'aucune autre décomposi-

ion n'est venue jusqu'ici corroborer. Cette manière de se représenter la constitution du sucre, doit être envisagée plutôt comme une fiction que comme un fait susceptible d'être démontré conformément à certaines lois bien établies. Nous savons que les produits de la décomposition de beaucoup de corps peuvent varier avec la nature des agens avec lesquels on les met en rapport, et que sans courir le risque de nous tromper, il ne nous est pas possible d'arriver à aucune conclusion sur la véritable constitution d'une substance, en partant du produit d'une seule décomposition. En combinant l'ammoniaque avec l'acide cyanique hydraté, on obtient un sel ammoniacal particulier, qui, lorsqu'on en élève légèrement la température, se convertit en urée, dans laquelle l'ammoniaque a cessé d'être une base salifiable. A l'aide de réactions différentes, il est facile de retirer de l'urée les acides cyanique, cyanurique et carbonique, bien qu'aucun de ces acides ne s'y trouve tout formé. Selon qu'il se formera tel ou tel produit, nous pourrons donc imaginer les élémens de l'urée distribués suivant un ordre différent, et ces différentes formes sont nécessaires pour nous rendre compte du produit de chaque décomposition.

C'est ainsi que la théorie du benzoïle nous explique la formation de l'acide benzoïque avec l'essence d'amandes amères, et qu'en partant des produits de la décomposition de l'acide benzoïque, un habile chimiste a représenté cet acide comme une véritable combinaison de benzine avec l'acide carbonique.

Une marche semblable conduit à admettre comme vraie la constitution du sucre considéré comme éther

carbonique, tandis qu'une autre réaction tend, au contraire, à faire rejeter ce mode d'arrangement moléculaire.

Ces observations ont été appelées par l'expérience suivante :

Si l'on verse une dissolution de permanganate de potasse dans une dissolution aqueuse très étendue de sucre, ce dernier disparaît entièrement, et l'on obtient une dissolution d'oxalate neutre de potasse. Cette décomposition s'opère sans aucun dégagement de gaz et sans qu'il soit possible de trouver aucun autre produit que de l'oxalate de potasse. Si l'on prend plus de permanganate qu'il n'en faut pour faire disparaître le sucre, l'oxalate se décompose à son tour en carbonate, et à partir de ce point, la liqueur prend une réaction alcaline. Un atome de sucre anhydre $C^6 H^{10} O^5$ est décomposé par 3 atomes de permanganate de potasse pour produire 3 atomes d'oxalate de potasse neutre, et 6 atomes de peroxide de manganèse hydraté.

Cette belle expérience a été faite pour la première fois par MM. Grégory et Demarçay; nous l'avons répétée avec soin, tant à cause de son importance, que pour appeler l'attention des chimistes sur une nouvelle voie d'oxidation, dans laquelle une base énergique et la présence d'une quantité considérable d'oxigène faiblement retenu, peuvent donner naissance à une foule de combinaisons nouvelles et intéressantes.

La mannite se comporte comme le sucre avec le permanganate de potasse, mais à côté de l'acide oxalique il se produit un autre acide. L'alcool forme, dans les mêmes circonstances, de l'acide acétique et probable-

ment aussi des acides aldehydique, formique et oxalique.

Mannite.

On a distingué jusqu'à ce jour, sous le nom de sucre de champignons, une espèce particulière de sucre, d'une composition inconnue, qui, bien que différent par ses propriétés des sucres de canne et de raisin, a néanmoins été placé dans la classe de ces derniers, parce qu'on l'a cru susceptible de fermenter. On a trouvé entre la composition du sucre de canne et de celui de raisin et les produits de leur fermentation une relation simple et remarquable, qu'il était du plus grand intérêt de rechercher dans le sucre extrait des champignons. C'est cette considération qui nous a engagés à soumettre ce dernier à l'analyse.

Les deux échantillons de sucre qui ont servi à nos expériences, ont été préparés à Vevay, par M. Blanchet, l'un avec le *cantharellus esculentus*, l'autre avec la *clavelleria coralloides*. Une première cristallisation les donna sous la forme de prismes à 4 facettes, transparens et durs; mais des purifications successives les changèrent bientôt en aiguilles soyeuses, telles que celles sous lesquelles on a décrit le sucre de champignons. Dissous dans l'eau et mis en contact avec de la levure de bière à une température de 15 à 18°, ces cristaux ne manifestèrent aucun signe de fermentation, et l'analyse que nous en fîmes nous démontra bientôt leur identité complète avec la mannite.

I. 0gr3474 de sucre du cantharellus esculentus, ont fourni 0,243 d'eau, et 0,497 d'acide carbonique.

II. 0,400 de sucre de clavelleria coralloides, ont donné 0,276 d'eau, et 0,574 d'acide carbonique.

D'où l'on tire :

	I.	II.
Carbone.......	39,5579	39,782
Hydrogène.....	7,7720	7,732
Oxigène.......	52,7701	52,486
	100,0000	100,000

Ces nombres correspondent exactement à la composition théorique suivante :

6 at.	carbone.....	458,622	40,0228
14	hydrogène..	87,357	7,7378
6	oxigène.....	600,000	52,4324
		1145,979	100,0000

Cette formule est celle de la mannite (1).

M. le docteur Wiggers a trouvé dans le seigle ergoté une matière cristalline qu'il croit être une espèce particulière de sucre. D'après la description que M. Wiggers a donnée de ces cristaux, et leur ressemblance avec les précédens, il nous parut très vraisemblable qu'ils n'é-

(1) A une époque antérieure à nos expériences, M. Malaguti s'était déjà occupé du sucre de champignons, et avait été conduit aux mêmes conséquences que nous. Il n'avait pas toutefois tiré de son travail un résultat définitif à cause du manque de substance dans lequel il s'était trouvé. Nous ignorons sur quelle espèce de champignons ce chimiste a opéré.

taient autre chose que de la mannite, d'autant plus que les recherches de M. Wiggers semblent démontrer que le seigle ergoté doit être rangé parmi les champignons.

L'échantillon que nous avons soumis à l'analyse, afin de vérifier si notre opinion était exacte, avait été préparé par M. Wiggers lui-même; il était d'ailleurs loin d'être aussi pur que le doit être une matière, pour que l'analyse élémentaire en établisse la composition avec quelque sûreté. Les cristaux étaient jaunâtres et salis par une petite quantité de matière brune; malheureusement nous en avions trop peu en notre possession pour tenter de les purifier. Notre échantillon pesant 0,295, nous donna 0,159 d'eau et 0,360 d'acide carbonique, qui représentent :

Carbone........	38,3487
Hydrogène......	7,8079
Oxigène........	53,8434
	100,0000

Nous désirons que les résultats dont nous venons de parler engagent M. Braconnot à s'assurer, par de nouvelles expériences, de la propriété fermentescible de la matière qu'il a décrite; quant à nous, nous sommes certains de l'identité des corps que nous avons examinés avec la mannite.

Il nous semble que jusqu'à présent on est loin d'avoir donné à la mannite toute l'attention que son histoire mérite; sa présence dans un grand nombre de végétaux, sa production dans la fermentation *visqueuse*, font assez entrevoir le rôle important que joue cette substance

dans l'acte de la végétation et celui de la décomposition spontanée d'un grand nombre de matières organiques.

On sait que le jus des betteraves, outre le sucre cristallisable, ne renferme que de très petites quantités de matières étrangères, éprouve spontanément une décomposition connue sous le nom de *fermentation visqueuse*, que le sucre qu'il contient, disparaît peu à peu sans qu'on obtienne d'esprit de vin, et qu'au lieu de ce dernier on obtient de l'acide lactique et une quantité considérable de mannite qui n'y existait pas avant cette décomposition. Nous nous occupons de recherches exactes sur ces changemens remarquables, et nous croyons que la connaissance de tous les produits qui se forment pendant cette singulière fermentation, pourra bien jéter quelque lumière sur leur production.

Esprit pyroacétique (*acétone*).

Personne n'a cherché jusqu'ici une explication de la formation de l'esprit de bois par la distillation sèche du bois; l'on ne peut nier cependant que ce ne fût une découverte importante que de trouver une matière de la décomposition de laquelle cette substance remarquable prît immédiatement naissance. Nous avons d'abord cru possible que l'esprit de bois vînt de l'acide acétique, et, en effet, si on retranche 2 atomes d'oxide de carbone $C_2\,O_2$ de 1 atome d'acide acétique hydraté $C_4\,H_8\,O_4$, il reste $C_2\,H_8\,O_2 = C_2\,H_6\,O + aq$, c'est-à-dire la composition de l'esprit de bois.

Nous savons aussi qu'à un certain point de la distilla-

tion du bois, les vapeurs d'acide acétique hydraté passent à travers du charbon rouge, et en soumettant l'acide acétique à ces mêmes conditions, nous devions décider bientôt jusqu'à quel point nos conjectures étaient fondées.

Nous avons rempli de charbon de bois un tube de porcelaine, que nous avons mis en communication d'un côté avec un appareil de condensation, et de l'autre avec une cornue à demi remplie d'acide acétique concentré. Après avoir porté le tube au rouge faible, on fit bouillir l'acide acétique et passer sa vapeur lentement à travers le tube. L'acide acétique fut décomposé, et dans l'appareil de condensation on obtint une grande quantité d'un liquide inflammable. Le liquide fut débarrassé, par la rectification, d'un peu d'acide acétique qui l'accompagnait, et mis ensuite en contact avec du chlorure de calcium fondu. Il se partagea en deux couches, dont la plus légère était de l'esprit pyro-acétique. La partie inférieure, légèrement chauffée, se divisa à son tour en deux nouvelles couches, dont la moins dense fut encore reconnue pour de l'acétone. Dans le cas où il se serait produit de l'esprit de bois par la décomposition de l'acide acétique, il se serait trouvé dans la couche la plus lourde tenant en dissolution du chlorure de calcium; mais des distillations réitérées nous fournirent constamment un liquide inflammable qui, en contact avec le chlorure de calcium, se partageait toujours en deux couches, et dans lequel il nous fut impossible de reconnaître aucune autre chose que de l'esprit pyro-acétique.

Quoique l'expérience précédente prouve que l'esprit de bois n'est point le produit de la décomposition de l'a-

cide acétique, et qu'il doit sa production à une autre substance, nous avons cru néanmoins que nos observations n'étaient pas sans quelque intérêt, puisqu'elles nous avaient conduit à un procédé aussi simple que commode pour obtenir de grandes quantités d'acétone pure : au lieu d'un tube de porcelaine, on peut se servir avec avantage d'un canon de fusil, mais alors il faut avoir la précaution de ne pas porter la température jusqu'au rouge visible, car dans ce cas l'acide acétique se décomposerait complétement en gaz inflammables.

L'explication de la formation de l'esprit de bois est devenue un problème encore plus intéressant par la découverte que M. Scanlan de Dublin a faite d'un nouvel esprit de bois plus volatil que l'esprit de bois ordinaire, et d'ailleurs différent de ce dernier par ses propriétés. Le professeur Kane a soumis ce nouvel esprit de bois brut à quelques recherches qu'il a faites au laboratoire de chimie de Giessen, et l'a trouvé formé en grande partie d'aldehyde. En y faisant passer un courant de gaz ammoniac, et abandonnant la liqueur à une évaporation lente à l'air, on en retire une quantité considérable de cristaux transparens et réguliers d'aldehydure d'ammoniaque ; il donne d'ailleurs avec l'oxide d'argent et la potasse les réactions connues de l'aldehyde. Cet aldehyde est mélangé d'un autre liquide que M. Kane croit être identique avec l'esprit de bois analysé par l'un de nous, il y a quelques années.

Le produit brut de la distillation du bois contient donc trois substances inflammables.

$C_4 H_6 O_3 + Aq.$ acide acétique.
$C_4 H_6 O + Aq.$ aldehyde.
$C_4 H_{10} O_2$ esprit de bois $= 2(C_2 H_6 O) - 2 H.$
$C_4 H_6 O + Aq.$ esprit de bois (bihydrate de méthylène).

On peut difficilement se défendre de l'opinion qu'un rapport commun ne lie ensemble ces quatre substances.

Benzoate d'hydrure de benzoïle.

L'un de nous a fait connaître, il y a quelque temps, l'analyse d'une nouvelle matière cristalline, produite en grande quantité par l'action du chlore humide sur l'huile essentielle d'amandes amères. En substituant à cette dernière huile celle du laurier cerise, M. Winckler a également obtenu une matière cristallisée en aiguilles fines et soyeuses. Nous avons soumis à l'analyse cette dernière substance, pour nous assurer de son identité avec la première.

0,2775 de matière ont donné 0,141 d'eau, et 0,766 d'acide carbonique, ou pour 100 :

Carbone........	76,3266
Hydrogène......	5,6415
Oxigène........	18,0319

Ces nombres ne correspondant pas entièrement à la formule $C_{42} H_{36} O_8$, c'est-à-dire, à une combinaison de 2 at. d'hydrure de benzoïle avec 1 at. d'acide benzoïque; mais la différence dans le carbone n'est pas assez grande

pour qu'on en puisse déduire une autre formule. On aurait dû obtenir 75,8 de carbone, la différence en trop est 0,5 pour cent.

Stéarine.

Les recherches publiées par l'un de nous sur l'acide sulfoglycérique et ses combinaisons, ont fait connaître la composition et le poids atomique jusqu'alors inconnu de la glycérine; elles ont permis d'étudier la constitution des corps gras sous un point de vue rationnel dont les expériences suivantes peuvent être regardées comme une confirmation décisive.

Nous avons préparé de la stéarine de suif de mouton d'après la méthode de M. Lecanu, et pris le plus grand soin de la dépouiller complétement d'oléine par des cristallisations réitérées dans l'éther, et des lavages nombreux avec ce même liquide. Elle était d'un blanc éclatant, très facile à réduire en poudre, et présentant d'ailleurs tous les caractères indiqués par M. Lecanu.

Nous l'avons soumise à un grand nombre d'analyses dont nous allons communiquer les résultats en suivant l'ordre même dans lequel elles ont été faites et en faisant observer que les combustions ont été exécutées sur de la stéarine provenant chaque fois d'une opération différente.

I. $0^{gr},4194$ de stéarine ont fourni 1,170 d'acide carbonique et 0,466 d'eau.

II. $0^{gr},2855$ ont fourni 0,796 acide carbonique et 0,324 d'eau.

III. 0gr,4595 ont fourni 1,275 acide carbonique et 0,508 d'eau.

Ces trois analyses donnent pour 100 parties :

	I.	II.	III.
Carbone	77,13	77,09	76,70
Hydrogène ..	12,32	12,38	12,25
Oxigène	10,55	10,53	11,05

Nous avons obtenu de plus :

	Stéarine.		Acide carbonique.	Eau.
IV.	0,3175	=	0,869	0,350
V.	0,2205	=	0,6025	0,246
VI.	0,288	=	0,798	0,319
VII.	0,3054	=	0,845	0,343
VIII.	0,276	=	0,760	0,306

	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Carbone...	75,981	75,542	76,60	76,177	76,14
Hydrogène.	12,244	12,388	12,29	12,370	12,30
Oxigène...	11,775	12,070	11,11	11,453	11,56

On voit que la différence entre les deux séries d'analyses provient de la pureté inégale de la stéarine employée aux combustions, et nous croyons que les nombres de la seconde série sont ceux qui se rapprochent le plus de la véritable composition de la stéarine. Le suif purifié, contient, comme on sait, 81 centièmes de carbone, et l'on conçoit que cette quantité de carbone plus considérable que dans la stéarine, dépendant de la présence de l'oléine dans celle-ci, devait diminuer à mesure que l'on poussait plus loin la purification de la stéarine.

Nos analyses réunies aux expériences de M. Chevreul

nous donnent le droit, ce nous semble, d'admettre pour la stéarine la composition suivante :

146 at.	carbone	11159,802	76,21
286	hydrogène ..	1784,640	12,18
17	oxigène.....	1700,000	11,61
		14644,442	100,00

En lui appliquant la formule rationnelle suivante, la stéarine correspond à

	Carbone.	Hydrogène.	Oxigène.
2 at. acide stéarique..	140 at.	268 at.	10 at.
1 glycérine.......	6	14	5
2 eau	»	4	2
	146 at.	286 at.	17 at.

Comme hydrate d'un acide, cette combinaison est parfaitement semblable à l'acide sulfoglycérique; deux atomes d'acide sulfurique y sont remplacés par deux atomes d'acide stéarique et elle contient d'ailleurs exactement la même quantité d'eau de combinaison qu'un atome d'acide stéarique libre.

La stéarine est décomposée par les alcalis en acide stéarique et en hydrate de glycérine; si trois atomes d'eau se fixent dans cette réaction sur les nouveaux produits, savoir deux atomes sur un atome d'acide stéarique et un atome sur l'atome de glycérine, le calcul indique que 100 parties de stéarine devraient donn er unesomme totale de 102,3 dont 7,9 en hydrate de glycérine (glycérine libre).

Les expériences de M. Chevreul présentent une con-

cordance frappante avec ces calculs. De 100 parties de stéarine qui devaient contenir encore une quantité sensible d'oléine, si l'on en juge par son point de fusion et celui de l'acide gras obtenu en la saponifiant, M. Chevreul a retiré 102,6 de produits dans lesquels la glycérine entrait pour 8 parties. Cet accord de la théorie avec l'expérience paraîtra encore plus parfait quand on se rappellera qu'à parties égales l'acide oléique se combine avec un peu plus d'eau que l'acide stéarique.

D'après ce qni précède, la stéarine ne nous paraît pas pouvoir être considérée autrement que comme l'hydrate d'un acide composé d'acide stéarique et de glycérine.

Les expériences de M. Chevreul nous ont appris que les corps gras convertissent les carbonates alcalins en bicarbonates, et que ces derniers sels eux-mêmes sont susceptibles d'être décomposés par un contact prolongé avec les corps gras. Nous allons exposer les raisons qui nous portent à croire que dans ces circonstances, comme aussi dans les premiers momens de la saponification, il se forme des stéaro-glycérates, qui ne se décomposent en glycérine libre et en acide stéarique, que par l'action prolongée d'un excès d'alcali.

Si l'on ajoute peu à peu de l'alcool à une dissolution de stéarine dans l'éther, jusqu'à ce que le mélange commence à se troubler, et qu'arrivé à ce point, on ajoute quelques gouttes d'une dissolution alcoolique de potasse, la liqueur légèrement chauffée devient claire à l'instant, et les gouttes de stéarine fondue qui s'étaient déposées se redissolvent complétement. Le liquide laisse déposer en se refroidissant, quelques petites paillettes fines qui ne sont autre chose que de la stéarine. Lorsqu'après avoir

séparé ces cristaux, on fait évaporer lentement la liqueur, on n'obtient pas, comme à l'ordinaire, un savon gélatineux, mais bien une liqueur épaisse dans laquelle on remarque des cristaux très distincts. Bien que nous rapportions cette expérience, nous n'y attachons pas beaucoup de valeur, parce que nous avons une preuve plus décisive que l'acide du sel précédent ne peut être de l'acide stéarique.

Si l'on décompose par un acide minéral la dissolution aqueuse du sel dont nous venons de parler, il s'en sépare à l'instant de la stéarine douée de toutes les propriétés qu'on lui connaît; celle que nous avons recueillie fondait à 55 degrés, température à peine différente de celle du point de fusion de la stéarine avant tout contact avec les alcalis: on sait que l'acide stéarique ne se solidifie que vers 70° et il est impossible d'attribuer une différence aussi grande à une faute d'observation (1). Le temps nous a manqué pour faire une étude plus exacte et plus complète de cette nouvelle série de sels : nous en ferons l'objet d'un travail ultérieur.

On peut avancer avec quelque vraisemblance que l'oléine possède une composition analogue à celle de la stéarine, et la manière dont elle se comporte avec certains peroxides la rapproche encore davantage de l'acide sulfovinique; de même que ce dernier donne en le chauffant avec le peroxide de manganèse, les produits de l'o-

(1) La saponification de la stéarine a fourni à M. Lecanu un acide fusible à 66°, ce qui semble annoncer que la substance sur laquelle a opéré ce chimiste n'était pas encore complétement dépouillée d'oléine.

xidation de l'alcool et du sulfate de protoxide de manganèse, l'oléine de son côté fournit dans les mêmes circonstances les produits de l'oxidation de la glycérine, et du stéarate ainsi que de l'oléate de manganèse. Ce phénomène se rapproche beaucoup de celui de la décomposition de l'acide formo-benzoïlique par le manganèse; seulement pour ce dernier acide, c'est l'acide formique qui subit un changement de nature.

M. Lecanu a analysé la stéarine purifiée d'après sa méthode, et l'a trouvée formée par 100 parties de

Carbone.......	77,55	78,029
Hydrogène.....	12,17	12,387
Oxigène.......	10,28	9,584

Ce chimiste représente les nombres précédens par la formule $C_{73}\,H_{140}\,O_7$, correspondant à 1 at. d'acide stéarique combiné à 1 at. de glycérine à laquelle M. Lecanu donne pour formule $C_6\,H_6\,O_2$, et à cet égard l'analyse s'accorde bien avec la théorie. Depuis que l'on connaît le véritable poids atomique de la glycérine, on peut avancer avec certitude que les formules de M. Lecanu ne sont pas l'expression réelle de la composition de la stéarine. On se rappelle que dans les sulfo-glycérates anhydres 2 at. d'acide sulfurique sont combinés avec 1 at. de glycérine anhydre, et que la composition de celle-ci doit être exprimée par la formule $C_6\,H_{14}\,O_5$. La somme totale des produits de la saponification de la stéarine (c'est-à-dire, de l'acide stéarique hydraté et du stéarate de glycérine) fournit une preuve convaincante que la composition donnée à cette substance par M. Lecanu n'est pas la véritable. D'après sa formule, 100 parties de

stéarine devraient donner 104,7 parties, tant en acide qu'en glycérine, tandis que suivant M. Chevreul, l'augmentation de poids ne surpasse pas 2,6 et cet excès même doit être un peu plus grand que ne le suppose la théorie; car la stéarine de M. Chevreul n'était pas entièrement exempte d'oléine, qui, comme on sait, fournit à poids égaux un peu plus de produits en poids que la stéarine.

D'après M. Lecanu, la stéarine serait une combinaison analogue aux éthers composés; tandis que, d'après notre manière de voir, cette substance rentrerait, au contraire, dans la classe des acides composés.

La première manière de voir a reçu dernièrement un appui bien puissant par le travail de MM. Dumas et Péligot, sur le blanc de baleine, qui a été publié dans les *Annales de chimie*, tom. LXI, p. 1.

Les faits nouveaux rapportés dans ce travail peuvent être expliqués d'après deux théories différentes. Dans l'une, l'éthal correspondrait à l'alcool et serait l'hydrate de l'oxide $C^{32} H^{66} O$ correspondant lui-même à l'éther. Quand on traite l'éthal par de l'acide sulfurique concentré, il se forme, d'un côté, une combinaison de l'acide sulfurique avec deux atomes d'eau; et de l'autre, une combinaison du nouvel éther avec l'acide sulfurique anhydre, qui joue le rôle d'un acide et peut se combiner avec les bases. Si l'on distille de l'éthal avec de l'acide phosphorique fondu, il se forme une combinaison de l'oxide $C^{32} H^{66} O$ avec l'hydrate d'acide phosphorique; et si l'on chauffe davantage, cette nouvelle combinaison se décompose en éther qui distille et en un hydrate d'acide phosphorique avec deux atomes d'eau. Si l'on distille ensuite l'éther $C^{32} H^{64} O$ avec de l'acide phosphorique

anhydre, alors l'acide qui se forme au commencement de la réaction se décompose de la même manière que l'acide phosphovinique, ou que les phosphovinates ; de même que par la décomposition de ces dernières substances on obtient une matière, l'huile de vin, qui présente la composition du gaz oléfiant, de même par la distillation de l'éther $C^{32}H^{66}O$ avec l'acide phosphorique anhydre on obtient un hydrogène carboné présentant la composition $C^{32}H^{64}$.

Les auteurs du mémoire en question considèrent, au contraire, l'hydrogène carboné $C^{32}H^{64}$ comme le radical de ces combinaisons, et lui donnent le nom de *cétène*; ils admettent que ce radical est susceptible de former deux hydrates : le premier serait la combinaison $C^{32}H^{66}O$, et le second serait l'éthal.

Il serait difficile de dire d'une manière absolue laquelle des deux théories précédentes mérite la préférence, car elles expliquent également bien les phénomènes. Les chimistes qui regardent l'éther ordinaire comme un hydrate n'ont pas été embarrassés dans le cas particulier qui nous occupe, pour choisir leur radical entre trois hydrogènes carbonés, l'un liquide, l'autre solide, et le troisième gazeux, qui tous ont la même composition et résultent de la décomposition d'un seul et même corps (1).

---

(1) Lorsque nous avons deux théories d'après lesquelles nous pouvons mettre en relation directe une certaine série de combinaisons chimiques, la science y gagne sous tous les rapports. La conséquence naturelle en est qu'on cherche à trouver des faits à l'appui de l'une et de l'autre, et ces recherches doivent immanquablement conduire à des découvertes curieuses et importantes. Ces faits ne

Le résultat le plus important du travail de MM. I
et Péligot est que le blanc de baleine peut être con
comme une combinaison neutre de deux acides gra
un nouvel éther. D'après nos recherches sur la sté
nous sommes conduits à admettre en outre des com
sons acides de cette espèce, et la découverte de l
œnanthique montre qu'il existe une classe d'huile
tiles dans lesquelles l'éther du blanc de baleine ou
glycérine se trouve remplacé par l'éther sulfuriq
dinaire.

---

doivent pas être en contradiction avec les lois ordinaires de
mie; mais, comme argumens, ils doivent avoir quelque chose
que de l'analogie. Il paraîtra naturel de donner la préfére
théorie qui explique une série de changemens de la manière
naturelle et la moins forcée; et je crois que la théorie qui rep
l'éther comme 'oxide d'un radical composé présente cet av
Elle n'a pas de base hypothétique; elle n'est, s l'on veut, q
pression verbale de décompositions et de changemens dont la
inorganique nous présente des exemples sans nombre. Je v
sembler, pour les chimistes qui prennent quelque intérêt à ce
ries, les faits cités à l'appui de l'une et les faits qui parlent en
de l'autre.

Argumens pour la théorie qui représente le gaz oléfiant co
base des combinaisons d'éther.

1° L'essence de térébenthine, de citron, etc., etc., forment d
binaisons avec l'acide hydrochlorique; l'hydrogène phosphoré a
cide hydriodique (*Traité de chimie* de M. Dumas, tom. 5,
2° la naphthaline se combine avec l'acide sulfurique et forme u
analogue à l'acide sulfovinique (page 96); 3° les éthers ont u
stitution analogue à celle des sels ammoniacaux. Quatre volu
gaz ammoniaque y sont remplacés par quatre volumes de gaz
(page 89); 4° la simplicité des formules; 5° le chlore se c
avec le gaz oléfiant; la combinaison forme le commenceme
série (page 89).

Argumens contre la théorie précédente.

e gaz oléfiant ne se combine ni à l'acide hydrochlorique, ni à acide;

'acide sulfonaphthalique ne contient pas de naphthaline (page

'ammoniaque contient trois atomes d'hydrogène; le gaz olé-
ux atomes d'hydrogène : leur constitution n'est pas analogue;
aucune raison pour comparer leurs combinaisons (Traité,
phisme);

e bicarbure de Faraday donne des formules encore plus
;

'huile des Hollandais ne contient pas de gaz oléfiant;

e même corps ne fournit ni à la lumière solaire, ni par sa dé-
ition avec les alcalis une combinaison appartenant à la série
ers. On obtient par la décomposition des combinaisons de l'é-
ois carbures d'hydrogène. Lequel est la véritable base de
?

est vraisemblable que c'est l'huile de vin, car par la distilla-
s sulfovinates avec la chaux (*Annales de chimie et de physi-*
me LIX, page 176) : 1 atome d'éther se décompose en

½ at. d'alcool.	$C^2\ H^6\ O$
et en huile douce . . .	$C^2\ H^4$
	$C^4\ H^{10}\ O$

a théorie des substitutions fournit une preuve directe contre
nce de l'eau dans l'éther, comme je le développerai plus loin.

umens pour la théorie d'après laquelle l'éther n'est pas un hydrate.

'acide sulfurique hydraté ne lui enlève pas d'eau, mais forme
une combinaison, l'acide sulfovinique, dont on peut faire dé-
utes les autres;

'acide sulfurique anhydre n'enlève pas d'eau à l'éther; mais il
omposé et il se forme de l'eau aux dépens de son oxigène
es de chimie et de physique, tom. LIX, pag. 187);

3° La pile voltaïque ne décompose pas l'éther, mais elle décompose l'alcool. La décomposition se borne à l'eau d'hydrate dont les élémens paraissent aux pôles (Arthur Connele);

4° L'éther fût-il un hydrate, son eau d'hydrate pourrait être remplacée par un autre oxide, ce qui n'a pas lieu. Dans la formation de l'oxaméthane, l'ammoniaque ne peut pas jouer deux rôles différens (Traité, pag. 565).

Argumens en faveur de la théorie qui considère l'éther comme un oxide.

1° L'éther forme des combinaisons neutres et acides;

2° Les acides en sont neutralisés suivant les lois ordinaires de l capacité de saturation de chaque acide;

3° Dans les sels doubles, les sulfovinates, l'oxigène de deux bases (de l'éther et de l'oxide métallique) est à celui de l'acide comme 1 : 3;

4° Dans les phosphovinates, l'oxigène des trois bases, de l'éther, de l'oxide métallique et de l'eau, est à l'oxigène de l'acide comme 3 : 5 (Graham). Le phosphovinate de baryte perd au dessus de 120° une de ces bases, 1 atome d'eau; il reste un sel analogue au pyrophosphate correspondant, dont l'oxigène de deux bases est à celui de l'acide comme 2 : 5;

5° L'acide hydrochlorique décompose l'hydrate de l'éther; l'oxigène de l'éther forme de l'eau avec l'hydrogène de l'hydracide;

6° C'est pour cette raison que l'éther hydrochlorique ne peut être formé par du gaz oléfiant et du gaz acide hydrochlorique. Les partisans de la nouvelle théorie n'admettent pas que le gaz hydrochlorique cède de l'hydrogène au gaz oléfiant (Traité, pag. 95);

7° Il existe une combinaison basique d'éther, l'*acétal*, renfermant 3 atomes de base;

8° L'éther, considéré comme oxide, se prête à toutes les décompositions, d'après les lois de la théorie des substitutions. A ces argumens, je veux encore ajouter une analogie nouvellement observée:

Par la distillation d'un mélange de peroxide de manganèse, d'acide sulfurique et d'esprit de bois, M. Grégory a découvert un nouveau corps éthéré, examiné et analysé par M. Kane de Dublin, avec soin et exactitude. Sa composition peut être exprimée par deux for-

mules ; d'après l'une, c'est un oxide du radical de l'éther, $C^4 H^{10} O^3$; d'après l'autre, c'est une combinaison de

1 at. d'acide formique	$C^2 H^2 O^3$
3 at. d'éther méthylique. . .	$C^6 H^8 O^3$
	$C^8 H^{10} O^6$

Je regarde la dernière comme l'expression de sa véritable constitution ; d'après elle, c'est l'*acétal* de la série des combinaisons méthyliques. Quand on le traite par la potasse caustique, il est décomposé instantanément en formiate de potasse et en esprit de bois. Les belles recherches de M. Graham ont prouvé jusqu'à l'évidence que dans les combinaisons basiques, l'eau d'hydrate des oxides métalliques ou des acides, est remplacée par son équivalent d'oxide métallique ou d'une base correspondante. Si dans les combinaisons méthyliques, la base est le carbure d'hydrogène $C^2 H^4$, ce nouveau corps offrirait ainsi, comme l'acétal, une anomalie sans exemple ; il renfermerait 3 *atomes d'eau d'hydrate*. Rejetant cette formule, nous sommes forcés à adopter $C^4 H^{10} O^3$, incompatible avec l'ancienne théorie, mais qui rentre parfaitement dans la nouvelle.

Je veux maintenant essayer de prouver, au moyen de la théorie des substitutions de M. Dumas, que la théorie qui représente l'éther comme oxide est en accord avec toutes les décompositions et changemens que ce corps éprouve ; je veux montrer que la théorie d'après laquelle l'éther est l'hydrate du gaz oléfiant, est en contradiction palpable avec l'expérience et avec ses propres lois de décomposition. Les règles que M. Dumas a établies sont les suivantes :

Première règle. *Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brôme, de l'iode, de l'oxigène*, etc., *par chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brôme, d'iode, ou un demi-atome d'oxigène.*

Deuxième règle. *Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydrogène sans que rien le remplace ; et à partir de ce point, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydrogène, celle-ci est remplacée comme précédemment.*

Faisons maintenant l'application de ces règles à la formation de l'acide acétique. *L'alcool, corps hydrogéné qui renferme de l'eau, est exposé à l'action déshydrogénante de l'oxigène ; son eau*

perd son hydrogène sans que rien le remplace; à partir de ce point, par chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un demi-atom[e] d'oxigène. D'après M. Dumas, l'alcool est $C^4 H^8 + H^4 O^2$; retranchons donc 4 atomes d'hydrogène de l'eau sans les remplacer, et substituons à 2 atomes d'hydrogène du gaz oléfiant 1 atome d'oxigène;

$$
\begin{array}{lll}
\text{Alcool. . .} & C^4 H^8 + & H^4 O^2 \\
 & - \; H^2 + O - & H^4 \\
\hline
 & C^4 H^6 \; O + & O^2 = C^4 H^6 O^3 \text{ acide acétiqu[e] anhydre.}
\end{array}
$$

On est arrivé à la composition de l'acide acétique par un chemi[n] extrêmement curieux : *l'hydrogène de l'eau de l'alcool a été enlev[é] par l'oxigène pour passer à l'état d'eau.* Voilà une belle consé[-]quence de la deuxième règle de M. Dumas ; il a cependant parfaite[-]ment entrevu qu'elle mène à une absurdité ; car pour l'acétification, i[l] se garde d'y ajouter foi. Voici comment il l'explique pag. 100 de so[n] *Traité de chimie :*

« L'alcool soumis à l'action oxidante de l'air se convertit en acid[e] « acétique. Admettant que l'alcool renferme $C^4 H^4$, $H^4 O^2$, *l'oxigèn[e] « doit porter son action de préférence sur l'hydrogène carboné*, e[t] « s'il enlève H^4, il les remplace par O^2 : il en résulte donc $C^4 H$[…] « O^4; c'est-à-dire, de l'acide acétique hydraté, qui se représente pa[r] « $C^4 H^6 O^3 + Aq$. »

Adoptons donc son opinion, et substituons à l'hydrogène enlevé so[n] équivalent d'oxigène, nous arrivons à une autre formule :

$$
\begin{array}{lll}
\text{Alcool. . . .} & C^4 H^8 + & 2\,Aq. \\
 & - \; H^4 + O^2 & \\
\hline
\text{Acide acétique} & C^4 H^4 \; O^2 + & 2\,Aq.
\end{array}
$$

M. Dumas veut bien nous persuader que cette formule peut se re[-]présenter par $C^4 H^6 O^3 + Aq$; mais celle-ci n'est point une consé[-]quence de sa théorie.

Prenons maintenant pour point de départ la composition de l'al[-]cool $C^4 H^{10} O + Aq$, on n'aura à faire aucune supposition invraisem[-]blable pour en faire résulter de l'acide acétique ; enlevons 4 atomes

d'hydrogène de l'éther, et remplaçons-les par 2 atomes d'oxigène, nous avons :

$$\begin{array}{r} C^4\,H^{10}\quad O + Aq. \\ -\quad H^4 + O^2 \\ \hline C^4\,H^6\quad O^3 + Aq. \end{array}$$

Voilà un accord parfait avec notre théorie et la première règle de la théorie de substitution de M. Dumas.

Je vais maintenant m'occuper de l'explication donnée par M. Dumas de la formation du chloral. C'est la production de ce corps qui l'a conduit à poser sa seconde règle. Dans son Traité, pag. 101, on trouve :

« Si l'alcool a pour formule $C^4\,H^8 + H^4\,O^2$, le chlore peut enlever « H^4 sans les remplacer ; en sorte que l'alcool sera converti en éther « acétique $C^4\,H^8\,O^2$, ce qui arrive en effet. A partir de ce point, « chaque atome d'hydrogène enlevé sera remplacé par 1 atome de « chlore ; et sans nous occuper ici des composés intermédiaires, nous « dirons qu'il se forme du chloral $C^4\,H^2\,Ch^6\,O^2$, où l'on trouve « l'exacte application de la règle. C'est l'analyse de ce corps qui a « conduit à l'établir. »

M. Dumas admet que le chlore enlève à l'oxide $H^4\,O^2$ son hydrogène plus facilement qu'au carbure d'hydrogène, quoique le chlore *dût porter son action de préférence sur l'hydrogène carboné.* Je veux bien admettre ce point, quoique je sache qu'on peut faire passer du chlore dans l'eau bouillante des heures entières, sans qu'il se dégage la moindre bulle de gaz oxigène ; il se forme donc $C^4\,H^8\,O^2$; ce qui, d'après M. Dumas, est de l'éther acétique. Mais la formule pour l'éther acétique n'est pas $C^4\,H^8\,O^2$, mais $C^4\,H^6\,O^3 + C^4\,H^{10}\,O$ ou $C^4\,H^4 + Aq$. On ne conçoit pas du tout comment l'acide acétique, qui renferme 3 atomes d'oxigène, peut se changer en chloral, qui n'en contient que deux. J'accorderai encore à M. Dumas la formule $C^4\,H^8\,O^2$ pour l'éther acétique ; et au lieu d'une discussion inutile, je me contenterai de lui poser la question suivante : Pourquoi M. Dumas prescrit-il pour la préparation du chloral de l'alcool absolu, et non pas de l'éther acétique, quoique ce dernier présente des avantages palpables sur le premier ? L'éther acétique est plus facile à préparer et à obtenir pur que l'alcool absolu, et pour sa

transformation en chloral, on économiserait beaucoup de temps et les 4/10e de chlore. Je n'en cacherai pas la raison aux chimistes : *c'est que l'éther acétique ne fournit pas de chloral.* Je dirai encore que par l'action du *chlore sec* sur *l'alcool absolu*, il ne se forme pas une trace d'acide acétique.

Voilà donc la base sur laquelle la seconde règle de la théorie des substitutions est établie ; je prouverai maintenant que la première n'embrasse pas tous les cas, et je montrerai que la théorie sur la constitution de l'éther qui le regarde comme un oxide, n'explique pas seulement la transformation de l'alcool en chloral, mais explique aussi pourquoi 2 atomes d'hydrogène dans le chloral ne peuvent pas être enlevés ou remplacés par le chlore. Je n'ai pas parlé dans ce qui précède de l'aldehyde, ni du rôle qu'il joue dans la formation de l'acide acétique. Ce corps était inconnu au temps où M. Dumas a posé ses règles, et sa découverte n'a pas été une conséquence de sa théorie. Pour expliquer la formation de ce corps et son passage à l'acide aldehydique et acétique, je me vois obligé de poser quelques lois ; mais je déclare à l'avance qu'elles sont très anciennes et très superflues :

I. *Quand un corps composé est soumis à l'action de l'oxigène, du chlore*, etc., *l'élément du corps qui se combinera le premier, et de préférence au chlore, à l'oxigène, etc., sera celui qui a pour eux la plus grande affinité ;*

II. *Si une des combinaisons nouvelles formées ainsi, possède, comme telle, de l'affinité pour l'oxigène, rien ne s'oppose à ce que ces deux affinités ne soient satisfaites, si l'oxigène est en quantité suffisante ;*

III. *Lorsque, par la décomposition partielle d'un corps, un de ses élémens est remplacé par un élément du corps réagissant sur lui, cette substitution s'opère par équivalens.*

L'aldehyde se produit par l'action du chlore, ou de l'oxigène sur l'alcool. Nous disons, d'après la première de ces règles, que l'action du chlore s'exerce exclusivement sur l'hydrogène de l'éther, le chlore ne décomposant pas l'eau à la température ordinaire, et ne se combinant pas dans cette circonstance au carbone. Enflammons un mélange de gaz oléfiant et de chlore, nous voyons se produire exclusivement de l'acide hydrochlorique et se précipiter le carbone à l'état

de noir de fumée. Quand le chlore a enlevé 4 atomes d'hydrogène de l'éther, il reste de l'aldehyde :

$$\begin{array}{ll} \text{Alcool} \ldots\ldots & C^4\,H^{10}\,O + Aq. \\ & -\quad H^4 \\ \hline \text{Aldehyde} & C^4\,H^6\;\;O + Aq. \end{array}$$

Si l'alcool est absolu, un excès de chlore décompose l'aldehyde formé ; d'après la troisième règle ci-dessus, pour chaque atome d'hydrogène enlevé, il perd l'équivalent en chlore :

$$\begin{array}{ll} \text{Aldehyde.} \ldots & C^4\,H^6 \qquad\quad O + H^2\,O. \\ & -\quad H^6 + Cl^6 \\ \hline \text{Chloral} & C^4 \qquad Cl^6\,O + H^2\,O. \end{array}$$

L'eau de l'aldehyde entre dans la composition du chloral : voilà pourquoi le remplacement de l'hydrogène cesse d'avoir lieu à un certain point.

Si dans cette décomposition on prend de l'alcool aqueux, il se produit, outre des composés intermédiaires chlorés, de l'acide et de l'éther acétique. L'aldehyde possède une grande affinité pour l'oxigène; il l'absorbe rapidement en se changeant en acide acétique. Le chlore et l'aldehyde en contact avec l'eau produisent sa décomposition, ce que le chlore, par lui seul, ne pourrait pas faire. Il y a deux affinités agissant sur les élémens de l'eau : l'affinité du chlore pour l'hydrogène, et l'affinité de l'aldehyde pour l'oxigène. Il se forme de l'acide acétique, dont une partie se combine à l'état naissant avec de l'éther de l'alcool libre.

L'aldehyde, d'après la deuxième règle, absorbe 2 atomes d'oxigène en formant de l'acide acétique hydraté, et 1 atome pour produire de l'acide aldehydique :

$$\begin{array}{ll} C^4\,H^6\,O + Aq. & C^4\,H^6\,O + Aq. \\ +\,2\,O & +\,O \\ \hline \text{Acide acétiq. } C^4\,H^6\,O^3 + Aq. & C^4\,H^6\,O^2 + Aq \text{ acide aldehydiq.} \end{array}$$

La formation de l'aldehyde par l'oxidation est absolument analogue à celle par le chlore, seulement les produits sont plus nombreux ; l'action de l'oxigène ne se borne pas seulement à la formation de

l'aldehyde, de l'acide et de l'éther acétique; elle va plus loin, car il se produit en outre de l'acide, et de l'éther formique, et de l'acide carbonique.

Cherchons maintenant à nous rendre compte de la formation de l'aldehyde d'après la première règle de M. Dumas, et oublions la seconde. Faisons réagir l'oxigène sur l'alcool $C^4 H^8 + 2 Aq$. Remplaçons H^2 par O, nous aurons :

$$\begin{array}{lll} \text{Alcool. . . .} & C^4 H^8 + & 2 Aq \\ & - \quad H^2 + O & \\ \hline \text{Aldehyde} & C^4 H^6 \quad O + 2 Aq & \end{array}$$

Cette formule diffère de la nôtre. D'après elle, l'aldehyde contiendra 2 atomes d'eau; nous admettons qu'un atome s'en est séparé, et nous trouvons alors qu'elle est en accord avec la nôtre. L'aldehyde se change en acide acétique; cet acide renferme 3 atomes d'oxigène; et d'après la première règle de M. Dumas, 4 atomes d'hydrogène seront enlevés et remplacés par 2 atomes d'oxigène :

$$\begin{array}{ll} \text{Aldehyde. . . .} & C^4 H^6 \quad O + Aq \\ & - \quad H^4 + O^2 \\ \hline \text{Acide acétique} & C^4 H^2 \quad O^3 + Aq \end{array}$$

Cette formule ne correspond pas à la composition de l'acide acétique : il s'ensuit, ou que celle que nous admettons est inexacte, ou que la loi de M. Dumas doit être modifiée.

Expliquons maintenant la formation de l'aldehyde par l'action du chlore; on verra qu'on arrivera à une tout autre constitution. Le chlore enlève 4 atomes d'hydrogène de l'eau de l'alcool sans les remplacer par :

$$\begin{array}{ll} & C^4 H^8 + H^4 O^2 \\ & - H^4 \\ \hline \text{Aldehyde} & C^4 H^8 + \quad O \end{array}$$

D'après cette formule, l'aldehyde serait un oxide du gaz oléfiant $C^4 H^8$, et ne contiendrait pas d'eau. En passant à l'état de chloral, on ne conçoit point pourquoi le chlore ne remplace que les 3/4 de l'hydrogène; pourquoi il reste 1/4 de ce corps. L'aldehyde chauffé

avec l'oxide d'argent passe à l'état d'acide aldehydique. D'après la théorie des substitutions, 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 atome d'oxigène.

$$\begin{array}{rl} & C^4 H^8 + 2O \\ - & \quad H^2 + O \\ \hline \text{Acide aldehydique} & C^4 H^6 \quad O^2 \end{array}$$

Cette formule exprime la composition, non de l'acide aldehydique, mais celle de l'acide acétique. Pour expliquer la formation du premier, il faut admettre que 2 atomes d'hydrogène soient enlevés *sans substitution*. Ainsi, ou la composition de cet acide, admise aujourd'hui, est inexacte, ou la loi de M. Dumas n'est pas vraie, et doit subir une modification.

J'ai prouvé dans ce qui précède que la formation de l'acide acétique est en contradiction ouverte avec la théorie que l'éther est l'hydrate du gaz oléfiant.

J'ai prouvé en outre que toutes les règles de substitutions de M. Dumas sont fondées sur des expériences inexactes et contraires aux faits les mieux établis. J'ai montré que la nouvelle théorie d'après laquelle l'éther est un oxide $C^4 H^{10} O$ *explique tous les changemens qu'il éprouve d'une manière parfaitement satisfaisante.*

D'où vient donc que M. Dumas ait pu rester aussi long-temps fasciné d'une erreur si peu concevable ?

Je ne le cacherai pas aux chimistes. Cela vient de ce qu'il a pris le silence absolu que gardaient les chimistes pour une reconnaissance directe de ses lois fondamentales; de ce qu'il n'a pas jugés dignes d'attention les faits en opposition à sa théorie; de ce qu'il a trouvé plus commode de mettre en doute leur exactitude, que de prouver leur inexactitude par la voie de l'expérience, ou d'en essayer une explication.

Je reconnais toute l'utilité des hypothèses et des théories dans les recherches de chimie organique : nous sommes obligés tous les jours dans nos laboratoires de nous créer des théories; nous ne pouvons faire un pas sans elles; les expériences les abattent ou les fortifient; mais nous nous gardons bien de parler, dans nos mémoires, des erreurs qui nous ont conduits à la vérité.

Nous vivons à l'époque du développement de la chimie organique;

De l'Action de l'Iode sur les bases salifiables organiques ;

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences

PAR M. PELLETIER.

Ce mémoire que je soumets au jugement de l'académie, est la première partie d'un travail qui a pour but de remplir une lacune qui existe dans l'histoire de la science.

L'action que les corps *dits halogènes* exercent sur les bases salifiables organiques, n'est pas encore connue. On ignore si ces corps peuvent se combiner aux alcalis végétaux, ou s'ils exercent sur eux une *action élémentaire* qui change leur composition. Sous l'influence des bases salifiables, l'iode, le brôme, le chlore donnent-ils lieu à des iodates et des iodures, des brômates et des brômures, des chlorates ou des chlorures? Existe-t-il des iodites, des brômites et des chlorites, ou bien la base organique est-elle décomposée, et dans ce cas y a-t-il

---

elle n'a fait que ses premiers pas, et nous sommes loin encore de pouvoir faire rentrer tous les faits dans les lois générales et embrasser leur ensemble dans une théorie conséquente. Nous devons être tout prêts à échanger, à chaque moment, les hypothèses admises contre des théories meilleures.

En terminant cette note, j'ai à déclarer qu'elle a été écrite après le départ de mon ami M. Pelouze, et sans qu'il en ait eu la moindre connaissance. J'ignore même s'il partage mes opinions dont seul je dois porter la responsabilité.

JUSTUS LIEBIG.

substitution du chlore, du brôme et de l'iode à l'hydrogène ? tels sont les points principaux sur lesquels ce travail est destiné à jeter quelque jour. Je me propose de le diviser en trois parties. Dans la première, qui fait le sujet de ce mémoire, je traite de l'action de l'iode sur les bases salifiables organiques en y rattachant quelques observations sur les iodates et les hydriodates encore peu connues dans leurs propriétés et leur composition. Dans un second mémoire, je me propose de traiter de l'action du brôme, et je terminerai par celle beaucoup plus compliquée que présente le chlore ; tel est le plan que je me suis tracé.

Quoique mon intention fût de traiter la question sous un point de vue général, j'ai senti qu'il était nécessaire, pour arriver à quelques conclusions, d'examiner quelques cas particuliers ; ce n'est qu'en comparant entre elles un certain nombre d'observations, ce n'est qu'en groupant des faits nombreux par séries d'analogues, que l'on peut raisonnablement espérer de pouvoir établir des théories satisfaisantes.

Action de l'Iode sur la Strychnine.

Ce n'est pas au hasard que j'ai agi en m'occupant d'abord de l'action de l'iode sur la strychnine ; cette base peut être considérée jusqu'ici comme le type des alcalis végétaux. Lorsque nous en fîmes la découverte, M. Caventou et moi, nous nous attachâmes à déterminer ses propriétés chimiques avec un soin tout particulier ; M. Liebig a depuis établi avec une rare sagacité son poids atomique et sa capacité de saturation ; son

insolubilité, la facilité avec laquelle elle forme des combinaisons définies et des sels cristallisables, tout semblait donc l'indiquer comme devant servir de premier jalon.

La strychnine broyée avec la moitié de son poids d'iode, a pris une couleur rouge brunâtre; on a ajouté de l'eau distillée et l'on a continué de broyer la matière; la liqueur filtrée était incolore, elle n'était ni acide, ni alcaline, et ne retenait que des traces d'iode et de strychnine.

La matière restée sur le filtre a été traitée par l'eau bouillante, l'eau s'est légèrement colorée en rose; filtrée et évaporée, elle a donné un très léger résidu sur lequel nous reviendrons bientôt.

La matière brune insoluble dans l'eau a été soumise à l'action de l'alcool bouillant; elle s'est entièrement dissoute, la liqueur était d'un jaune orangé: par le refroidissement il s'en est déposé une grande quantité de petits cristaux lamelleux d'un jaune orangé, ayant l'apparence de l'or musif.

La liqueur évaporée aux deux tiers a encore laissé déposer des cristaux semblables; on a évaporé de nouveau, toujours les même cristaux se sont montrés; cependant, tout à la fin de l'opération, on a obtenu des cristaux blancs aiguillés qu'on a reconnu être de l'hydriodate de strychnine. C'est ici le cas de dire, pour n'avoir plus à y revenir, que le résidu cristallin provenant de l'action de l'eau bouillante sur la strychnine broyée avec l'iode, était de même nature que celui qui nous occupe, seulement l'hydriodate de strychnine y était en proportion beaucoup plus faible.

On peut directement obtenir ces deux espèces de cris-

taux, en traitant directement par l'alcool un mélange d'iode et de strychnine.

La *matière micacée* colorée, obtenue par l'action de l'iode sur la strychnine, présente les caractères suivans.

Elle est insoluble dans l'eau froide et excessivement peu dans l'eau bouillante; elle est peu soluble dans l'alcool portant 40 degrés Cartier, son meilleur dissolvant est l'alcool à 36° au degré de l'ébullition. Par le refroidissement elle se précipite en grande partie en paillettes micacées; l'éther sulfurique ne la dissout point.

Sa saveur est d'abord peu sensible, ce n'est qu'au bout d'un certain temps que l'amertume se développe avec un peu d'astringence. Elle est infusible à la température de l'eau bouillante et à toute température inférieure à celle où elle entre en décomposition; chauffée sur une lame de platine, elle se ramollit, se boursouffle, laisse dégager de l'iode et se charbonne presque aussitôt en répandant l'odeur propre aux bases salifiables organiques que l'on décompose par le feu.

Les acides ont sur cette matière une action différente selon leur nature et leur degré de concentration. En général lorsqu'ils sont très étendus ils n'ont à froid aucune action sensible; par une ébullition long-temps prolongée, ils mettent de l'iode à nu et se chargent de strychnine que l'on peut précipiter par l'ammoniaque.

L'acide nitrique concentré sépare, même à froid, de l'iode en détruisant ou altérant la matière organique; l'acide sulfurique concentré produit le même effet, mais avec moins d'énergie. L'acide chlorhydrique concentré n'a à froid aucune action sur la matière micacée; à

chaud il en sépare de l'iode et se charge de strychnine.

L'ammoniaque n'a d'action sur la matière micacée ni à froid, ni à chaud, la potasse et la soude ne l'attaquent qu'à l'aide de la chaleur; un peu de strychnine est mise à nu, et l'on retrouve dans la liqueur de l'iodure de potassium ou de sodium.

En faisant agir successivement sur la matière micacée des solutions alcalines et des solutions acides, on finit par la décomposer entièrement; c'est un moyen sinon d'en faire l'analyse quantitative, du moins de déterminer la nature de ses élémens; d'après ce qui précède nous pouvons donc regarder la matière micacée comme un iodure de strychnine. Il restait à déterminer les proportions dans lesquelles l'iode et la strychnine s'unissent pour le constituer.

A cet effet j'ai profité de l'action que le nitrate d'argent exerce sur l'iodure de strychnine, action rapide, même à froid, et qui donne lieu à la formation d'un iodure d'argent qui se précipite, tandis que la strychnine altérée (comme nous le prouverons plus tard) reste dans la liqueur unie à l'acide nitrique.

$0^{gr},74$ d'iodure de strychnine, desséchés dans le vide, ainsi traités par le nitrate d'argent, ont donné 0,497 d'iodure d'argent représentant 0,262 d'iode, d'où il suit que 100 d'iodure de strychnine contiennent 35,50 d'iode.

Dans une seconde analyse 1,440 d'iodure de strychnine provenant d'une autre opération, ont donné 0,920 d'iodure d'argent, ce qui correspond à 0,495 d'iode ou 34,30 d'iode pour 100 d'iodure de strychnine.

Ayant déterminé l'iode dans l'iodure de strychnine, je pouvais avoir par soustraction la quantité de strych-

nine et établir ainsi le rapport d'après la deuxième analyse; mais j'ai pensé qu'il serait plus satisfaisant de déterminer à priori la quantité de strychnine. Or, comme il est impossible, en traitant successivement l'iodure par les acides et les alcalis, de retirer toute la strychnine sans perte ni altération, j'ai eu recours pour l'évaluer à la combustion par le deutoxide de cuivre.

0,512 d'iodure de strychnine ont donné, acide carbonique 0,93°; cette quantité d'acide carbonique correspond à 0,257 de carbone; 100 parties d'iodure de strychnine auraient donc donné 54,101 de carbone. Or la strychnine contenant carbone 77,20 pour 100, les 54,101 de carbone représentent 67,48 de strychnine. Ce léger excès de carbone pouvant provenir d'un peu de strychnine libre, contenue dans l'iodure, on est autorisé à regarder l'iodure de strychnine comme formé de

2 at. iode	1579,50	34,70
1 at. strychnine ..	2969,80	65,30
	4549,30	100,00

Si nous remarquons que l'iode s'unit le plus généralement aux métaux dans le rapport de deux atomes contre un de métal, nous serons amenés à considérer l'iodure de strychnine comme un protoiodure représenté par la formule $St\ I^2$. Mais dès lors on serait peut être conduit à considérer la strychnine comme jouant ici le rôle d'un radical métallique. Nous n'insisterons pas davantage sur cette considération qu'on pourra plus tard apprécier.

L'iodure de strychnine formé de deux atomes d'iode et d'un atome de strychnine, étant supposé converti en

iodate par la quantité d'oxigène nécessaire pour porter l'iode à l'état d'acide iodique, devrait donner un iodate représenté par la formule suivante :

$$I^2 O^5 + St,$$

1 at. acide iodique..	2079,50	41,18
1 at. strychnine....	2969,50	58,82

Il nous a semblé curieux de former cet iodate et d'en faire l'analyse directe pour la comparer à la formule que donnait la théorie ; en conséquence, sur de la strychnine réduite en poudre très fine et délayée dans de l'eau tiède, j'ai versé de l'acide iodique en solution assez étendue, en ayant soin de ne pas en mettre un excès pour ne pas former d'iodate acide, la liqueur filtrée bouillante et mise à évaporer, a fourni des cristaux nacrés en aiguilles aplaties.

Il faut, en préparant ce sel, bien éviter de mettre un excès d'acide ; on aurait sans cette précaution un iodate acide, presque toujours coloré en rouge par suite d'une réaction que l'acide iodique exerce sur la strychnine, comme déjà Sérullas l'a fait observer. On peut aussi préparer l'iodate de strychnine en décomposant l'iodate de baryte par le sulfate neutre de strychnine ; par ce moyen, j'ai obtenu des cristaux en longues aiguilles ayant l'aspect que présente le cyanure de mercure.

L'analyse de l'iodate de strychnine et en général celle des iodates organiques présente beaucoup de difficulté ; je vais donc décrire avec quelques détails la méthode que j'ai suivie.

L'iodate de strychnine a été dissous dans suffisante

quantité d'eau et décomposé par un excès de potasse. La liqueur sans être filtrée a été évaporée dans la capsule qui la contenait ; il y est resté l'iodate de potasse, un excès de potasse et la strychnine mise à nue ; la strychnine a été détruite par la calcination, en ayant soin d'ajouter dans la capsule un peu de nitrate de potasse pour brûler le carbone ; l'iodure de potassium a été redissous dans de l'eau et précipité par le nitrate d'argent ; le précipité, toujours dans la même capsule, a été lavé par de l'acide nitrique étendu pour enlever l'oxide d'argent et laisser l'iodure métallique. Je ferai ici remarquer qu'il faut bien se garder de saturer par l'acide nitrique l'excès de potasse, avant d'ajouter le nitrate d'argent, parce que l'on dégagerait toujours une certaine quantité d'iode, d'où résulterait une perte dans l'analyse. Cette action de l'acide nitrique sur l'iodure de potassium est telle qu'il se dégage de l'iode avant même que tout l'excès d'alcali ne soit saturé.

0,176 d'iodate de strychnine ont donné 0,106 d'iodure d'argent. Si d'après ces données on calcule la quantité d'acide iodique contenue dans 100 parties d'iodate de strychnine, on trouve 42,72 (1), c'est-à-dire un peu plus que ne l'avait indiqué le calcul ; mais cette légère différence qui provient, comme nous nous en sommes aperçus, de quelques traces de chlorure de sodium contenues dans le salpêtre employé, ne peut influer en rien sur l'accord évident qui existe entre l'analyse directe et

---

(1) L'iodure d'argent contient 53,89 d'iode pour 100 ; 0,106 contiendront 0,0571, et 100 d'iodate de strychnine contiendront 32,45 d'iode ou 42,72 d'acide.

l'analyse calculée; néanmoins, pour plus d'exactitude, nous avons encore ici cherché à déterminer les proportions de la base par expérience; à cet effet, j'ai brûlé par le deutoxide de cuivre 0,33 d'iodate de strychnine, cette quantité a fourni 0,552 d'acide carbonique représentant 0,1526 de carbone; 100 d'iodate auraient donc donné 46,24 de carbone équivalent à 59,89 de strychnine, cette base contenant 77,20 de carbone d'après M. Liebig.

Établissant en centièmes la composition de l'iodate de strychnine, d'après les données fournies par ces expériences, nous avons

Acide iodique....	42,72	41,64
Strychnine......	59,89	58,36
	102,61	100,00

Ce qui rentre tout-à-fait dans la composition établie précédemment par le calcul théorique, et démontre que l'iodate de strychnine est un sel neutre, formé d'un atome d'acide iodique et d'un atome de strychnine.

Hydriodate de strychnine.

L'histoire de l'hydriodate de strychnine se lie avec celle de l'iodure; je vais dire quelques mots sur ce sel encore peu connu.

L'hydriodate de strychnine et les autres sels que l'on peut obtenir en unissant l'acide hydriodique avec les alcaloïdes, n'ont pas, que je sache, été encore décrits ni examinés dans leur constitution. L'acide hydriodique forme avec la strychnine un sel peu soluble que l'on

obtient soit en unissant directement l'acide hydriodique avec la strychnine, soit en décomposant un sel soluble de strychnine par un hydriodate alcalin. Ce sel est blanc, formé de petites lames ou aiguilles aplaties qui s'appliquent les unes sur les autres; quoiqu'il soit peu soluble dans l'eau froide, sa saveur est très amère, il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Il n'exerce aucune réaction sur le papier de tournesol.

Sans m'arrêter plus long-temps sur les propriétés de l'hydriodate de strychnine, propriétés qu'on peut prévoir par la nature de ses élémens, je passerai de suite à l'exposé des recherches que j'ai faites pour établir le rapport de l'acide et de la base.

1,139 d'hydriodate de strychnine, privé de toute eau hygrométrique par la dessiccation dans le vide, et traité par le nitrate d'argent, ont donné 0,552 d'iodure d'argent. En calculant, d'après cette donnée, la quantité d'acide hydriodique que renferment 100 parties d'hydriodate de strychnine, on trouve 26,31.

Si l'on considère que l'hydriodate de strychnine ne s'effleurit point, perd à peine de son poids dans le vide et ne s'y déforme pas, que dès lors on peut le regarder comme privé d'eau de cristallisation, cette expérience suffit pour établir la proportion de ses élémens. Cependant j'ai cherché à établir la quantité de strychnine par voie directe. En traitant 100 parties d'hydriodate de strychnine par un alcali, j'ai obtenu 67 parties de strychnine, moyennes de plusieurs expériences; mais ici il y a une perte assez forte, que j'attribue à une certaine quantité de strychnine retenue en dissolution peut-être à la faveur d'un léger excès d'alcali. Toutefois, pour être

bien certain que c'est bien là la cause du déficit et qu'elle ne doit pas être attribuée à une certaine quantité d'eau de cristallisation qu'on pourrait supposer exister dans le sel et n'avoir pas été enlevée par la dessiccation, j'ai cherché à déterminer la quantité de strychnine par l'analyse élémentaire.

0,51 d'hydriodate de strychnine, desséchés dans le vide, ont fourni 1,03 d'acide carbonique correspondant à 0,2847 de carbone; 100 d'hydriodate de strychnine auraient donc donné 55,825 de carbone, représentant 72,30 de strychnine.

Nous aurions donc pour la composition de l'hydriodate de strychnine :

Acide hydriodique	26,31
Strychnine............	72,30
	98,61

Cette analyse, malgré la perte de 1,39 provenant évidemment d'un peu d'iode et d'acide carbonique qui se seront échappés, permet de considérer l'hydriodate de strychnine comme un sel sesquibasique dont la composition est :

Acide hydriodique, 1 at. ...	= 1591,98	26,33
Strychnine, 1 at. ½.......	= 4454,70	73,67
	6046,68	100,00

Quant à l'hydriodate neutre, je ne suis pas parvenu à l'obtenir. Tout porte à croire que s'il existe en solution, il abandonne, au moment de la cristallisation, une certaine quantité d'acide pour se constituer dans un état

plus favorable à la cristallisation ; l'hydriodate neutre du reste serait formé de :

Acide hydriodique, 1 at....	=	1591,98	34,85
Strychnine, 1 at..........	=	2969,80	65,15
		4561,78	100,00

Cette considération hypothétique nous amène à parler d'une réaction bien singulière et qui jette un grand jour sur la théorie des iodures organiques.

Si l'on verse une solution d'iodate neutre de strychnine dans une solution d'hydriodate de la même base, il ne se fait aucune décomposition apparente ; mais si à l'iodate neutre on substitue un iodate acide, ou de l'acide iodique, aussitôt il se fait un précipité brun, formé d'iodure de strychnine et d'iode libre. En faisant macérer ce précipité dans une solution de bicarbonate potassique, l'excès d'iode se dissout et l'iodure prend alors la couleur jaune orangé qui lui est propre, et dès lors résiste à l'action du bicarbonate de potasse.

Il est facile de se rendre compte de cette réaction, en considérant l'hydriodate neutre de strychnine, comme formé d'un atome de strychnine et d'un atome d'acide hydriodique, contenant lui-même deux atomes d'iode et deux atomes d'hydrogène. — Pour décomposer un atome d'acide iodique, il faudra cinq atomes d'hydriodate de strychnine, soit :

$$I^2 + O^5 + H^{10} + I^{10} + St^5.$$

Retranchant $O^5 + H^{10}$ qui forment de l'eau, il restera

$$I^2 + (I^{10} + St^5),$$

C'est-à-dire qu'il restera un iodure de strychnine, plus deux atomes d'iode provenant de l'acide iodique.

Si dans un mélange d'iodate neutre de strychnine et d'hydriodate soit neutre, soit sesquibasique, on ajoute un acide libre, aussitôt il se forme un précipité brun, formé d'iodure de strychnine et d'iode libre : ce qui précède explique cette réaction.

De l'action de l'Iode sur la Brucine.

Par contact avec l'iode la brucine prend presque constamment une couleur jaune brunâtre ; chauffée avec de l'eau, le mélange donne lieu d'abord à un dégagement d'iode, la matière se ramollit comme une substance résineuse, sans cependant entrer en pleine fusion ; par le refroidissement elle devient cassante. L'eau filtrée et évaporée laisse une matière brune analogue, avec quelques traces de cristaux bruns.

En remplaçant l'eau par de l'alcool à 36°, on dissout à chaud toute la masse ; par le refroidissement il se sépare une matière qui, recueillie sur un filtre, se présente sous l'aspect d'une poudre brune très légère. L'eau-mère alcoolique, évaporée lentement, fournit encore de la matière brune, mais sur la fin de l'évaporation on obtient des cristaux transparens en prismes quadrilatéraux. Ces cristaux sont de l'hydriodate de brucine.

La formation de l'hydriodate de brucine paraît provenir de la réaction de l'iode sur l'alcool, réaction bien connue et qui produit toujours de l'acide hydriodique. En effet, quand on agit avec de l'eau, il se forme égale-

ment une matière brune ; mais dans ce cas, on n'a que des traces d'hydriodate.

La matière brune, soumise à l'examen, a été reconnue être un iodure de brucine. Il se comporte avec les agens chimiques, comme l'iodure de strychnine que nous avons déja examiné, en tenant compte des différences que doit apporter le changement de base ; ainsi traité par les acides minéraux dilués et à chaud, ce sont des sels de brucine qu'il fournit. Avec l'acide nitrique concentré, on détermine l'apparition de cette belle couleur rouge qui caractérise la brucine.

Mais une chose digne de remarque, c'est que cet iodure n'est pas, comme celui de strychnine, un protoiodure formé de deux atomes d'iode contre un atome de brucine, mais un bi-iodure correspondant à l'iodate acide et formé de quatre atomes d'iode et d'un atome de brucine. En effet, 1gr,635 de cet iodure, traité par le nitrate d'argent, ont produit 1,385 d'iodure d'argent correspondant à 0,745 d'iode, d'où il est facile de voir que l'iodure analysé est formé de :

Iode..........	45,717
Brucine.........	54,285

Mais le poids atomique de la brucine étant de 3447,66, nous avons :

4 at. d'iode........	=	3159,00	47,51
1 at. brucine......	=	3447,66	52,19
		6606,66	99,70

L'analyse directe nous a donné un peu moins d'iode,

mais dans l'analyse de l'iodure par le nitrate d'argent, il y a toujours un peu d'iode qui se dégage.

Dans le cours de cette analyse j'ai fait une remarque de nature à fixer l'attention; on sait que la brucine ne prend une couleur rouge avec l'acide nitrique, que lorsque celui-ci est concentré. Dans le cas contraire, il se forme un nitrate neutre ou un nitrate acide de brucine incolore. Ici, au moment où la solution du nitrate d'argent parfaitement neutre et étendue d'eau touche l'iodure de brucine, la couleur rouge se manifeste. Je crois devoir attribuer ce phénomène à l'oxigène de l'oxide d'argent, oxigène qui ne se dégageant pas, doit se porter sur la brucine au moment où l'argent se réduit pour se porter sur l'iode.

L'iodure de brucine, obtenu par l'action diverse de l'iode en excès sur la brucine, étant comme on vient de voir un bi-iodure de brucine, il était curieux de rechercher l'iodure simple; je suis parvenu à l'obtenir en versant dans une solution alcoolique de brucine, de la teinture d'iode, de manière à ne pas mettre assez d'iode pour constituer le bi-iodure et en agissant à froid. Dans ce cas, il se précipite une poudre jaune orangé qui est l'iodure simple de brucine; l'iodure a deux atomes d'iode. En effet, 1,035 de cet iodure, ont produit 0,64 d'iodure d'argent; l'iodure calculé d'après cette donnée est composé de :

Iode.............	33,32
Brucine..........	66,68

La théorie donnerait :

Iode, 2 at..........	1579,50	31,39
Brucine, 1 at......	3447,66	68,61
	5027,16	100,00

Il convient d'adopter ces proportions, l'iodure analysé pouvant contenir quelques traces de bi-iodure.

Iodate de brucine.

L'acide iodique peut s'unir directement avec la brucine. Sérullas a signalé cette combinaison, mais il n'en dit que ce peu de mots : « La brucine s'unit à l'acide « iodique, mais on n'obtient pas de cristaux distincts. « La liqueur se colore en rouge. Si on aperçoit de petits « cristaux aciculaires qui se forment d'abord, ils sont « dus à de la magnésie qui forme un iodate peu soluble. « L'acide nitrique colore en rouge l'iodate de brucine. »

Mes observations n'étant pas ici tout-à-fait d'accord avec celle de Sérullas, je dois les relater. La brucine peut s'unir à l'acide iodique sans réaction. Si la solution de l'acide iodique est en excès, il y a bien apparition de couleur rouge ; mais hors ce cas, il n'y a manifestation d'aucune couleur. L'iodate neutre ne peut exister qu'en solution ; par évaporation et repos de la solution d'iodate neutre, l'on obtient deux sels : l'un opaque et soyeux, l'autre transparent, dur et en prismes à quatre pans. Le premier est avec excès de base et ramène fortement au bleu le papier de tournesol rougi par un acide ; le second est acide et rougit le papier bleu de tournesol. L'iodate basique a tellement de tendance à se former, qu'on

l'obtient souvent en mettant à cristalliser une solution d'iodate légèrement acide.

Hydriodate de brucine.

Ce sel, que l'on peut obtenir en traitant directement la brucine par de l'acide hydriodique, diffère par son apparence de l'hydriodate de strychnine; il se présente en cristaux transparens; ce sont des lames carrées ou des prismes à quatre pans très courts. Quoique peu soluble dans l'eau froide, il l'est plus que l'hydriodate de strychnine. Il se dissout en plus grande proportion dans l'eau chaude que dans l'eau froide, et cristallise par refroidissement. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. On peut préparer l'hydriodate de brucine par double décomposition, par exemple, en versant de l'hydriodate de potasse dans du sulfate de brucine.

L'hydriodate de brucine cristallisé était-il un sel basique, ou plutôt sesquibasique, comme celui de strychnine? Pour m'en assurer, j'ai procédé à son analyse, et à cet effet j'ai suivi la méthode que j'avais employée dans l'analyse de l'hydriodate de strychnine.

1,027 d'hydriodate de brucine séché dans le vide ont donné 0,448 d'iodure d'argent; 0,5 d'hydriodate ont fourni par la combustion 0,983 d'acide carbonique. Si, d'après ces données, on calcule, d'une part, la quantité d'acide hydriodique contenue dans 100 parties d'hydriodate, et de l'autre, la quantité de base, on trouve :

Acide hydriodique....	23,69
Brucine	76,59
	100,28

On peut donc considérer ce sel comme formé de :

Brucine, 1 ½ at...........	=	5171,49	76,47
Acide hydriodique, 1 at ...	=	1591,98	23,53
		6763,47	100,00

Les phénomènes que nous avons observés en traitant l'hydriodate de strychnine par l'acide iodique, ou en ajoutant un acide dans un mélange d'iodate et d'hydriodate, se répètent avec l'hydriodate et l'iodate de brucine. Il se fait sur-le-champ un précipité brun. Ce précipité est un bi-iodure de brucine avec excès d'iode qu'on peut aussi enlever par le bicarbonate de potasse. On exprime sa formation par la formule suivante :

$$(Io^4 + O^{10}) + (H^{20} + Io^{20}) + B^5 = Io^4 + (O^{10}\ H^{20}) + (Io^{20} + B^5).$$

Action de l'iode sur la Cinchonine.

L'iode s'unit à la cinchonine et forme un iodure. Pour l'obtenir, le procédé qu'il faut suivre consiste à broyer la cinchonine avec la moitié de son poids environ d'iode et à traiter ce produit par l'alcool à 36°; tout se dissout par l'évaporation spontanée. On obtient l'iodure de cinchonine en plaques de couleur safranée. L'iodure se sépare avant que toute la liqueur ne soit évaporée. Sur la

fin de l'évaporation, il se dépose des cristaux ayant la forme de champignons. Ces cristaux sont de l'hydriodate de cinchonine. En traitant le tout par l'eau bouillante, l'hydriodate se dissout et il se sépare de l'iodure qui reste fondu.

L'iodure de cinchonine en masse est d'un jaune safrané très foncé; en poudre, sa couleur est plus claire, sa saveur est légèrement amère. Chauffé, il se ramollit à 25°; mais il n'entre en pleine fusion qu'à 80°. Il est insoluble dans l'eau froide, très peu dans l'eau bouillante. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. On parvient à le décomposer en faisant successivement agir sur lui des solutions acides et alcalines.

Son analyse a été faite par le nitrate d'argent, mais elle présente quelque difficulté. Il ne faut pas agir à chaud au commencement de l'évaporation, parce que l'iodure se fond et résiste; mais en agissant d'abord à froid avec la précaution d'ajouter un peu d'acide nitrique, on parvient à opérer la décomposition complète, mais la cinchonine est altérée comme dans le cas précédent. Ici la couleur devient jaune.

$1^g,36$ ont donné 0,729 d'iodure d'argent. D'où il suit que l'iodure de cinchonine est formé de :

Iode	28,87
Cinchonine	71,13
	100,00

Ce iodure correspond à celui qui résulterait de la combinaison d'un atome d'iode et d'un atome de cinchonine. Soit :

Iode, 1 at........	789,75	28,90
Cinchonine, 1 at...	1942,05	71,10
		100,00

L'iodate neutre de cinchonine, calculé d'après l'analyse de l'iodure, serait formé de 1 atome de cinchonine et de 1/2 atome d'acide iodique :

½ at. acide iodique......	1039,75	34,86
1 at. cinchonine........	1942,05	65,14
	2981,80	100,00

Or, nous avons une analyse de l'iodate de cinchonine par Sérullas ; c'est le seul iodate dont il ait fait l'analyse directe. Voici ses résultats, qui concordent entièrement avec les nôtres :

Acide iodique........	33,85
Cinchonine..........	65,15
	99,00

Nous n'avons rien à ajouter à la description que Sérullas a donnée de l'iodate de cinchonine, si ce n'est qu'il est très soluble dans l'eau : cette grande solubilité d'un sel insoluble dans l'alcool est remarquable.

L'acide hydriodique s'unit très bien à la cinchonine. L'hydriodate de cinchonine est un sel qui cristallise en aiguilles transparentes déliées et d'un éclat nacré. Ce sel est peu soluble à froid, plus soluble à chaud, et cristallise par refroidissement. Sa saveur est d'abord peu sensible ; mais elle se développe au bout de quelques instans ; elle est amère et comme métallique. L'hydriodate

et l'iodate neutre de cinchonine peuvent rester quelque temps ensemble sans se décomposer. Cependant, à la longue, et surtout lorsque les liqueurs sont concentrées, il se fait un dépôt d'iodure ; la décomposition se fait, au contraire, très rapidement sous l'influence d'un acide; l'iodure, contient un excès d'iode libre comme dans les cas analogues que nous avons déjà relatés.

Action de l'iode sur la quinine.

L'iode se comporte avec la quinine comme avec la cinchonine. Il est même très difficile de distinguer l'iodure de quinine de l'iodure de cinchonine : même aspect, même couleur, même saveur, même fusibilité, ou du moins différences si légères entre les propriétés de ces deux iodures que pour les distinguer entre eux, il faut avoir recours à l'extraction de la base.

L'iodure de quinine a été soumis à l'analyse, je l'ai trouvé formé de :

Iode.............	30,31
Quinine..........	69,69
	100,00

Mais j'ai tout lieu de croire que l'iodure analysé retenait un peu d'iode en excès : il n'en est pas de ces iodures, qui se présentent sous forme résinoïde, comme de celui de strychnine qui cristallise ; il est très difficile de les avoir exempts de tout mélange d'un excès d'iode ou de base. Je crois donc, en m'appuyant sur l'analogie qu'il présente avec celui de cinchonine, et même sur l'analyse

que je viens de rapporter, pouvoir le regarder comme formé de :

Iode, 1 at............	789,75	27,75
Quinine, 1 at.......	2055,53	72,25
	2845,28	100,00

L'acide iodique s'unit à la quinine comme l'a vu Sérullas. J'ai remarqué que l'iodate de quinine était, à l'état neutre, beaucoup moins soluble que celui de cinchonine. Je n'en ai pas fait l'analyse directe ; mais on peut établir sa composition d'après celle de l'iodure ; soit :

Acide iodique, $\frac{1}{2}$ at......	1039,75	33,59
Quinine, 1 at.........	2055,53	66,41
	3095,28	100,00

L'hydriodate de quinine qu'on peut obtenir soit par union directe, soit par double décomposition, est encore moins soluble que celui de cinchonine. Ses cristaux sont plus déliés, moins transparens ; ils tendent à se grouper en mamelons.

Action de l'iode sur la morphine.

L'iode exerce sur la morphine une action beaucoup plus compliquée que sur les autres alcaloïdes. Si l'on triture de la morphine avec un quart de son poids d'iode sec, la matière devient d'un brun rougeâtre, et l'odeur de l'iode ne se fait plus sentir ; mais si l'on abandonne la masse pendant quelques heures, sa couleur change, passe au brun violacé et même au noir : en même temps

on peut faire ce sel directement), on fait passer du chlore en ayant soin de ne pas en mettre en excès, il se fait aussitôt un précipité d'un jaune rougeâtre très léger et très volumineux; mais au bout de quelques instans le précipité devient noir, diminue considérablement de volume et il se sépare de l'iode en abondance. L'iode se manifeste par sa couleur et son odeur. Les liqueurs filtrées sont incolores; mais par l'évaporation elles se colorent en jaune, et il se dégage de l'acide hydrochlorique. Si l'on ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur, il se fait un précipité extrêmement léger qui ne contient que des traces de morphine. La matière organique reste dans la liqueur qui devient d'un rouge brun par son exposition à l'air.

L'action de l'iode sur la morphine n'est point paralysée par la présence d'un acide. Si dans une solution de sulfate de morphine on ajoute de l'iode et que l'on chauffe, la liqueur devient jaune rougeâtre, et, à moins que la masse du liquide ne soit trop forte, il se sépare par le refroidissement une matière brune rougeâtre qui a tous les caractères de celle obtenue par l'action directe de l'iode sur la morphine. Dans cette expérience, il y a de l'acide sulfurique mis à nu.

Qu'on réfléchisse à tous les phénomènes que nous venons de décrire; qu'on les compare entre eux; qu'on cherche à en tirer des inductions, et, si je ne me trompe, on sera conduit à conclure que si la morphine s'unit directement à l'iode, elle ne donne qu'une combinaison éphémère. On peut, en effet, regarder comme iodure de morphine la poudre jaune-orangée qui se forme d'abord en triturant de l'iode avec la morphine avant que la

réaction n'ait eu lieu et celle obtenue en ajoutant du chlore dans de l'hydriodate de morphine. Mais cet iodure ne peut se maintenir que quelques instans. Quant à la matière rouge-brunâtre qui lui succède, c'est bien une combinaison d'iode avec une matière organique tout autre que la morphine; les expériences que nous venons de relater le prouvent complétement. Mais si, par abstraction, nous considérons encore cette combinaison comme un iodure de morphine dans lequel la morphine serait en sa propre nature, quoiqu'on ne puisse les séparer sans l'altérer, on devra, en déterminant l'iode par les procédés connus, et en évaluant la morphine par l'acide carbonique à l'aide de la combustion, tomber sur des nombres rationnels. Or, voici ce que nous indiquent ces analyses faites avec le même soin que les précédentes :

Iode (déterminé par le nitrate d'argent)...	35,34
Morphine (évaluée par la combustion)....	58,21
	93,55

On voit qu'il y a ici un manque de 6,45, ce qui est hors des limites de toute erreur possible. D'un autre côté, si nous calculons la composition théorique d'un iodure de morphine, nous tombons sur une des formules suivantes :

1 at. morphine.....	3600,32	82,02
1 at. d'iode........	789,75	17,98
	4390,07	100,00

1 at. morphine.....	3600,32	69,50
2 at. iode.........	1572,50	30,50
	5179,82	100,00

1 at. morphine.....	3600,32	53,26
4 at. iode.........	3159,00	46,74
	6759,32	100,00

Or, l'on voit que l'analyse directe dans laquelle nous avons trouvé 35,34 d'iode ne rentre dans aucune des seules formules qu'on puisse raisonnablement adopter.

Après avoir ainsi démontré que l'iode ne peut former avec la morphine une combinaison stable, qu'il agit sur elle élémentairement en lui enlevant de l'hydrogène, il restait à rechercher la matière qui se forme dans cette réaction et à l'isoler s'il était possible. Ici, je l'avoue, malgré de longues et nombreuses tentatives, je n'ai encore pu résoudre la question d'une manière satisfaisante, et je me suis décidé à attendre la fin des expériences que j'ai entreprises relativement à l'action que le chlore exerce sur la morphine. J'ai tout lieu d'espérer que je pourrai tomber sur quelques combinaisons définies qui me donneront des résultats plus satisfaisans et qui me permettront d'établir par analogie le mode d'action de l'iode que je ne puis résoudre complétement en ce moment. Je dois cependant, avant de fermer cet article, rapporter une expérience qui se rattache à la question.

Si l'on triture avec du mercure le produit de la réaction de l'iode sur la morphine en facilitant le contact par un peu d'alcool, la matière rouge brune perd presque en-

tièrement sa couleur, et le mercure est converti en proto-iodure. En traitant la masse par de l'alcool, on a des liqueurs qui n'ont plus la teinte rouge-orange, ou même brunâtre que la matière donnait à l'alcool, mais seulement une teinte légèrement ambrée, et par évaporation on obtient une matière de couleur fauve. Cette matière paraît d'abord insipide, mais bientôt elle développe une saveur chaude et persistante. Elle est insoluble dans l'eau froide. L'eau bouillante en dissout des quantités sensibles; les solutions filtrées bouillantes se troublent et deviennent laiteuses par le refroidissement. L'alcool agit comme l'eau. Sa force dissolvante est seulement plus grande. Malheureusement, la matière ne cristallise jamais dans ses solutions.

Cette substance est très soluble dans les liqueurs alcalines, même dans l'ammoniaque très faible, et il ne se sépare point de morphine pendant la dissolution. Elle est insoluble dans les acides : chauffée, elle se fond, puis se décompose en laissant dégager de l'ammoniaque, mais sans répandre de vapeurs d'iode. Cependant, traitée par le nitrate d'argent, elle donne beaucoup d'iodure d'argent.

Cette matière ne répandant nulle trace d'iode lorsqu'on la chauffe, ne rendant point l'amidon bleu et contenant cependant de l'iode, pouvait être considérée comme la substance produite par l'action de l'iode sur la morphine, et l'iode qu'elle contenait semblait entrer dans sa composition intime; dès lors je n'avais plus qu'à procéder à son analyse élémentaire, lorsque je me suis aperçu qu'elle contenait toujours et en proportion variable de l'iodure de mercure qu'on ne pouvait en séparer

que par des moyens qui déjà altéraient la matière organique elle-même.

Je terminerai ce qui, pour le moment, me reste à dire relativement à l'action de l'iode sur la morphine par quelques mots sur le mode d'agir de l'acide iodique mis en contact avec la morphine.

Sérullas a vu que l'acide iodique qui se combinait avec les autres bases salifiables organiques, réagissait élémentairement sur la morphine et ses sels; qu'au moment du contact, la matière devenait d'un jaune brun; que l'iode était mis en liberté, iode qui manifestait sa présence par son odeur et par son action sur l'amidon; qu'il se formait deux matières : l'une, rose, soluble dans l'eau; l'autre, jaune brunâtre, peu soluble. La matière jaune brunâtre est, selon Sérullas, une combinaison de morphine altérée avec de l'iode et de l'acide iodique : il ne s'explique pas sur la nature de la matière rose. Les faits signalés par Sérullas sont importans : l'action de l'iode sur la morphine donne un moyen excellent de reconnaître les plus petites traces de morphine, *et vice versâ,* de reconnaître l'iode à l'état d'acide iodique; j'ajouterai quelques observations à celles de ce savant chimiste.

Lorsque l'on met de l'acide iodique sur de la morphine, le premier effet consiste dans la réduction de l'acide iodique. L'oxigène de l'acide iodique se porte sur les élémens de la morphine, probablement sur de l'hydrogène. De là, formation de la matière rose, comme lorsqu'on traite de la morphine par de l'acide nitrique concentré. Mais dès que l'iode est mis à nu, s'il se trouve encore de la morphine libre, l'iode s'y unit pour former ensuite la matière brune orangée que nous avons

fait connaître. Si on traite de nouveau cette matière brune, soit celle provenant de l'action directe de l'iode sur la morphine; si l'on traite, dis-je, cette matière par de l'acide iodique, elle est attaquée de nouveau, et il se reforme de la matière rose.

Cette explication des phénomènes qui accompagnent l'action de l'acide iodique sur la morphine n'avait pas été donnée par Sérullas, parce que ce chimiste ne s'était pas occupé de l'action directe de l'iode sur la morphine; toutefois, la comparaison de la matière rouge provenant de l'action oxigénante de l'acide iodique sur la morphine, avec la matière rouge provenant d'une action analogue produite par l'acide nitrique, mérite d'être plus approfondie. Je compte m'en occuper; mais ce serait m'écarter ici de l'objet de ce mémoire.

L'acide hydriodique s'unit directement avec la morphine et forme un sel blanc, soyeux, plus soluble que les hydriodates des autres alcaloïdes. Dans l'acide hydriodique, l'iode, étant saturé d'hydrogène, ne peut agir élémentairement sur la morphine. Mais si l'on vient à enlever, dans l'hydriodate, l'hydrogène uni à l'iode, aussitôt la réaction de l'iode sur la morphine commence et se continue.

Action de l'iode sur la codéine.

Si mon intention eût été de faire une monographie des combinaisons de toutes les bases salifiables organiques avec l'iode et ses dérivés, ma tâche serait loin d'être remplie; je ne voulais, au contraire, que réunir assez de faits pour pouvoir tirer quelques inductions

générales. Toutefois, je dirai encore un mot de l'action de l'iode sur la codéine, afin de faire ressortir, sous ce point de vue, la différence entre la morphine et l'alcaloïde nouveau trouvé dans l'opium par M. Robiquet, et faire voir que la codéine n'est ni un composé, ni un dérivé de la morphine, comme on a cherché dernièrement à le faire entendre.

L'iode et la codéine peuvent s'unir directement. L'iodure est brun, peu soluble dans l'eau. Lorsque l'on traite de la codéine par de l'iode dissous dans de l'alcool, il se forme aussi de l'iodure; mais en même temps il se produit de l'hydriodate de codéine. La codéine est de tous les alcaloïdes que j'ai examinés, celui qui donne, avec l'iode et l'alcool, le plus d'hydriodate; peut-être est-ce en raison de la plus grande solubilité de la codéine.

Cet *hydriodate* se retrouve dans les eaux-mères; il est coloré par de l'iodure. On peut l'avoir très blanc en unissant directement la codéine avec l'acide hydriodique. Il ressemble beaucoup par ses caractères extérieurs à l'hydriodate de morphine : il en diffère essentiellement en ce que l'ammoniaque ne peut en séparer la base. *L'acide iodique* s'unit directement à *la codéine*. Je ne suis parvenu à obtenir l'iodate cristallisé qu'avec excès d'acide. Ses cristaux sont des aiguilles aplaties très fines et disposées en éventail.

Quoique préparés avec de la codéine redissoute dans l'éther, ces cristaux étaient légèrement colorés par une matière jaune-brunâtre; mais on parvient à enlever cette matière en faisant cristalliser plusieurs fois l'iodate. Cette couleur paraît due à un peu de morphine retenue par la

codéine. Peut-être les différences qui existent dans les analyses élémentaires qui ont été faites de la codéine, proviennent-elles de la même cause, c'est-à-dire, de la présence d'un peu de morphine. La codéine extraite de l'iodate blanc serait donc au plus haut degré de pureté.

Conclusions.

Revenant sur l'ensemble des faits contenus dans ce mémoire, et ne rappelant que ceux dont on peut tirer des conclusions générales, il suit de ce travail :

1° Que l'iode peut s'unir directement à la plupart des bases salifiables organiques ; que de son union avec ces corps résultent des combinaisons définies dans lesquelles l'iode et la base sont en rapports atomiques ; qu'ainsi, la strychnine donne un iodure cristallisable formé de deux atomes d'iode et d'un atome de base ; que la brucine produit deux iodures, l'un formé de deux atomes d'iode contre un de base, et l'autre de quatre atomes d'iode contre un de base ; que la cinchonine et la quinine donnent chacune un iodure, où l'iode et la base se trouvent unis atome à atome.

2° Que les bases salifiables organiques peuvent s'unir avec l'acide iodique et former des sels neutres et des sels acides dans lesquels l'acide et la base sont dans les rapports qu'indique la théorie, et qui correspondent aux iodures respectifs.

3° Que l'acide hydriodique s'unit avec toutes les bases salifiables organiques et forme des sels qui ont tendance à se constituer avec excès de base. L'hydriodate de

strychnine et celui de brucine analysés sont des sels sesquibasiques sans eau de cristallisation.

4° Que les hydriodates organiques sont décomposés par l'acide iodique, et que de cette décomposition résulte de l'iode provenant de l'acide iodique, tandis que l'hydriodate se transforme en iodure.

5° Que l'iode dans son action sur la morphine fait une exception bien singulière ; il réagit élémentairement sur cette base. Une partie de l'iode s'unit à de l'hydrogène soustrait à de la morphine pour former de l'acide hydriodique libre ; tandis que l'autre partie de l'iode s'unit à une substance organique provenant de la morphine, sans qu'on puisse retrouver une trace de cette dernière, si l'iode a été mis en quantité suffisante.

6° Que lorsqu'on fait agir de l'acide iodique sur la morphine, l'acide iodique perd son oxigène qui se porte sur les élémens d'une partie de morphine et la convertit en matière rouge comme le ferait l'acide nitrique ; que l'iode mis à nu réagit sur une autre portion de morphine comme par contact direct ; mais que la combinaison qui en résulte ne peut résister à l'action d'une nouvelle quantité d'acide iodique qui finit par la décomposer entièrement en iode et en matière rouge.

7° Enfin,

Que la codéine diffère essentiellement de la morphine sous le point de vue de l'action que l'iode exerce sur elle ; qu'elle se rapproche des autres bases salifiables qui peuvent se combiner directement avec l'iode.

P. S. Il était curieux et même utile de rechercher si l'iode en se combinant aux bases salifiables organiques

détruisait leur action sur l'économie animale. M. le docteur Donné s'est chargé de ces expériences qui ne sont pas encore terminées.

Analyse de l'Ether Citrique ;

PAR J. MALAGUTI.

Le résultat auquel je suis parvenu par l'analyse de l'éther mucique m'a fait penser que l'analyse des éthers du troisième genre à acides fixes pourrait servir à constater la formule réelle de l'acide dont ils sont composés : formule qui leur a été assignée généralement par suite de l'analyse de leurs combinaisons avec les oxides métalliques.

Lorsqu'un acide organique n'est pas volatil, on se borne à déterminer sa capacité de saturation, et on en conclut la formule atomistique : on donne pour cela la préférence aux sels à base d'oxide de plomb, ou d'oxide d'argent, car, le plus souvent, les sels organiques à base de plomb ou d'argent sont anhydres.

Mais comme rien ne démontre que ces sels organiques, en les supposant hydratés, aient à se déshydrater par une température élevée, avant de se décomposer, je pense qu'il serait utile d'adopter un autre moyen pour déterminer ou pour constater l'atome des acides organiques fixes, qui fût tout-à-fait indépendant de l'influence incertaine de la température.

Toutes les combinaisons neutres des acides organiques avec l'hydrogène bi-carboné, résultent d'un atome d'acide anhydre avec un atome d'hydrogène bi-carboné hydraté; ou, suivant la manière dont on considère l'éthérification, d'un atome d'acide anhydre avec un atome d'oxide d'éthyle, ou d'un atome du même acide avec un atome d'éther sulfurique. Quelle que soit la manière d'envisager ce genre de composé, on y verra toujours et constamment l'acide à l'état anhydre. Il sera donc permis d'admettre par analogie et comme un fait général, qu'une fois qu'un acide organique se neutralisera en se combinant avec l'hydrogène bi-carboné, la combinaison aura lieu de manière à représenter par une formule quelconque les élémens d'un atome d'acide anhydre, d'un atome d'hydrogène bi-carboné et d'un atome d'eau.

L'éther cyanique découvert et étudié par MM. Liebig et Wohler serait une exception à cette généralité, car ces deux chimistes ont trouvé que ce composé neutre d'hydrogène bi-carboné, contient pour un atome de celui-ci, deux atomes d'acide cyanique et quatre atomes d'eau. L'étrange composition de ce corps et la facilité avec laquelle l'acide cyanique subit des transformations peuvent faire admettre qu'il ne s'agit pas simplement d'un éther composé, mais bien d'une combinaison d'un éther composé avec un autre corps. MM. Liebig et Wohler reconnaissent que l'éther cyanique peut être considéré comme de l'urée dans laquelle de l'ammoniaque aurait été remplacée par de l'alcool : j'ajouterai que l'éther cyanique ($C^8\ Az^4\ O^2 + C^8\ H^8 + 4\ H^2\ O$) peut être décomposé théoriquement en un atome d'éther cyanique à composition ordinaire, et un atome de bi-carbonate

d'ammoniaque ($C^4 Az^2 O + C^8 H^{10} O + C^4 O^4 + Az^2 H^6$). Si l'on considère les phénomènes auxquels donne naissance l'éther cyanique sous certaines influences, si l'on considère les circonstances de sa formation, et la nature changeante de l'acide cyanique, on peut se permettre de croire que l'éther cyanique de Wohler et Liebig appartient à un ordre de composés différens de celui des éthers de troisième genre. D'ailleurs, même en supposant que l'éther cyanique fût une exception, il ne serait pas moins vrai, qu'en général, tous les éthers composés de troisième genre ont une constitution uniforme.

L'éther brômique de M. Lœwig ($Br^{12} C^{16} H^{16} O^6$) serait une nouvelle exception : mais Lœwig lui-même soupçonne que l'éther brômique qu'il a analysé peut être un mélange.

L'acide citrique est de tous les acides organiques dont la formule atomistique est encore problématique, celui qui présente le plus d'intérêt à être étudié sous ce point de vue.

L'étrange manière dont l'acide citrique entre en combinaison avec l'eau et avec les bases, démontrée avec tant de précision par M. Berzélius, a fait supposer à M. Liebig que la formule de l'acide citrique n'était pas $C^8 H^4 O^4$, mais bien $C^6 H^5 O^5$, ou bien $C^{12} H^6 O^6$. En considérant de cette manière la formule atomistique de l'acide citrique, de nombreuses anomalies disparaissent, mais d'autres non moins inexplicables s'élèvent. Pour donner un exemple, l'acide citrique d'après la première formule donnerait une série d'hydratations dont le rapport ne pourrait être exprimé que par fractions d'atomes :: 1 :: 1 $\frac{1}{3}$ :: 1 $\frac{2}{3}$. Au contraire, l'hydratation de l'acide citrique considérée d'après les deux autres formu

les, offrirait un rapport extrêmement simple, savoir: :: 1 :: 1 $\frac{1}{2}$ :: 2. Mais comme Berzélius l'a fort bien remarqué, si l'on considère l'acide citrique comme constitué de $C^4 H^3 O^5$, ou bien du double, on est forcé d'admettre que des sels avec un excès de base ou d'acide seraient parfaitement neutres; ce qui est en opposition au fait général, que, dans les composés où un atome d'un acide est uni à un atome d'une base (contenant un atome d'oxigène), on rencontre d'ordinaire le plus haut degré de neutralité possible entre cet acide et cette base. Peut-être s'agit-il de deux acides (d'après une supposition de M. Dumas) dont l'un aurait pour formule ($C^8 H^4 O^4$), et l'autre aurait pour formule ($C^{12} H^6 O^8$), qui se métamorphosent sans cesse l'un en l'autre. Quoi qu'il en soit, c'est dans l'espoir de jeter de la lumière sur une question qui est devenue très intéressante dès qu'elle a occupé les plus hautes illustrations de la science, que j'ai entrepris l'étude de l'éther citrique.

On ne connaît que deux procédés pour obtenir l'éther citrique. Celui indiqué par M. Thénard, qui consiste à distiller un mélange de 30 parties d'acide citrique, 35 d'alcool, 10 d'acide sulfurique, tant qu'il se forme un peu d'éther sulfurique, et à verser de l'eau sur le résidu. L'autre procédé a été proposé par M. Pelouze: suivant ce chimiste, on n'a qu'à ajouter à une dissolution aqueuse saturée d'acide citrique, de l'alcool, de l'acide hydro-chlorique, et aussi une certaine quantité d'éther sulfurique: on maintient le mélange pendant six à huit heures à une température de + 50 à 60° C., et puis on verse de l'eau.

J'ai donné la préférence au procédé de M. Thénard,

car il est très expéditif et d'une réussite certaine, tandis que par le procédé de M. Pelouze, tout en obtenant un produit plus abondant, il arrive souvent que l'éthérification ne s'effectue pas.

La seule modification que j'ai apportée au premier procédé est d'augmenter la proportion d'acide sulfurique : cette précaution donnant un produit un peu plus abondant. Voici les proportions et la marche qui m'ont paru le plus favorables : 90 acide citrique pur cristallisé, 110 alcool, à 0,814, et 50 acide sulfurique concentré. On introduit dans une cornue tubulée l'acide citrique en poudre et l'alcool, ensuite on verse par petites portions l'acide sulfurique. On chauffe graduellement jusqu'à ébullition, et on arrête, quand il se manifeste un dégagement très sensible d'éther sulfurique, ce qui arrive après qu'on a distillé un tiers environ du volume de l'alcool employé : on retire le résidu de la cornue, et on y ajoute *deux* fois son volume d'eau distillée : à l'instant même une matière huileuse se réunit au fond du récipient : c'est l'éther citrique. Il faut laver l'éther plusieurs fois à l'eau froide, ensuite à l'eau alcalisée. Lorsque le liquide qui nage sur l'éther n'a aucune réaction et ne laisse pas de résidu par la dessiccation, on cesse le lavage et on dissout l'éther dans l'alcool. On fait digérer la dissolution alcoolique qui est assez colorée, avec du charbon animal très pur, on filtre, on évapore au bain-marie, et on achève la dessiccation dans le vide. Si on agit sur une demi-livre d'acide citrique, l'expérience n'exige qu'une heure environ de temps de son commencement jusqu'à l'achèvement des lavages, et le produit est de 15 grammes à peu près.

L'éther citrique bien pur est liquide, d'une consistance huileuse, d'une couleur jaunâtre, transparent. Il a une odeur qui rappelle quelque peu l'huile d'olive, une saveur amère très désagréable, une densité = 1,142 (température + 21°); il est volatil; mais la température à laquelle il se volatilise est si près de la température où il se décompose, qu'il n'est pas possible de le distiller sans en décomposer la plus grande partie. Si on le chauffe en vase ouvert, il répand une fumée très épaisse qui s'enflamme à l'approche d'un corps en ignition, et il reste un résidu charbonneux. En vase clos, il commence à perdre sa limpidité à + 120°, devient rougeâtre à + 270, et commence à bouillir et à se décomposer à + 283, en dégageant une matière brune huileuse, plus tard de l'eau alcoolisée, et en dernier lieu des gaz carburés et de l'éther citrique; le résidu est du charbon.

L'éther citrique est parfaitement neutre, ne laisse aucun résidu après la combustion, il est soluble dans l'éther, dans l'alcool même faible, et un peu dans l'eau. Une dissolution aqueuse d'éther citrique devient acide au bout de quelque temps, et beaucoup plus vite si on fait intervenir la chaleur. Si on fait bouillir de l'éther citrique avec une dissolution de potasse et de soude on obtient de l'alcool, et du citrate de potasse et de soude. L'ammoniaque liquide n'a aucune action instantanée; avec le temps, elle agit comme les autres alcalis. Le gaz ammoniaque sec n'a aucune action. Les eaux de baryte et de strontiane ne troublent pas une dissolution récente d'éther citrique dans l'eau distillée ni l'éther citrique lui-même. L'acide nitrique le dissout à froid, et si on verse la dissolution dans l'eau, l'éther

ne se sépare pas. En chauffant à peine la dissolution nitrique, il se manifeste une réaction très vive qui marche toute seule : il y a dégagement de vapeurs rouges, et le résidu rappelle l'odeur d'éther hyponitreux. Si on agit sur des quantités assez considérables, et que l'on fasse bouillir pendant long-temps, on trouve dans le résidu de l'acide oxalique : ce résidu, qui est à peine jaunâtre, devient rouge foncé, si on le sature par de l'ammoniaque.

L'acide sulfurique concentré colore immédiatement l'éther citrique ; il le dissout à froid, mais il l'abandonne si on y verse de l'eau, et l'éther séparé n'a perdu aucune de ses propriétés. La dissolution sulfurique à + 70° environ commence à donner les indices d'une réaction qui devient très vive à mesure que la température s'élève : il y a dégagement d'alcool et d'éther sulfurique, et le résidu est rouge, transparent, très épais, et soluble dans l'eau.

L'acide hydrochlorique dissout l'éther citrique à froid comme les deux autres acides, et il l'abandonne à l'eau comme l'acide sulfurique. La dissolution hydrochlorique à une température élevée ne présente aucun indice de réaction : le liquide bout, il se dégage de l'éther hydrochlorique, un peu d'alcool, et dans le résidu on ne trouve plus d'éther citrique.

Le potassium mis en contact avec l'éther citrique donne lieu à un dégagement d'un gaz ; mais l'action s'arrête dès que la surface du métal s'est oxidée, ce qui arrive presque immédiatement ; de sorte que pour avoir un produit gazeux assez abondant, afin de le soumettre à des recherches eudiométriques, il faut une masse de potassium, ce qui m'a forcé d'y renoncer. Ainsi je suis in-

certain si la réaction déterminée par le potassium tient à la décomposition de l'éther, ou bien à la décomposition d'un peu d'eau hygrométrique, qu'aurait absorbé l'éther même pendant la manipulation de l'expérience.

Le brôme et l'iode se dissolvent également dans l'éther citrique, mais ces deux réactifs ne présentent pas les mêmes phénomènes sous l'influence de la chaleur.

La dissolution éthéro-citrique de brôme exposée à une chaleur très modérée laisse dégager tout le brôme, et le résidu est acide. La dissolution éthéro-citrique d'iode, malgré la chaleur, ne se décolore pas et ne devient pas acide. Il paraît qu'il se forme une combinaison d'éther citrique et d'iode, que l'eau, l'alcool et l'éther n'altéreraient pas, que l'acide nitrique froid décomposerait complétement; elle donnerait même un moyen d'analyse, car l'éther citrique resterait en dissolution, et l'iode se précipiterait. Je n'ai pas remarqué d'action en faisant passer un courant de chlore, soit sec, soit humide, sur de l'éther citrique chauffé à + 115 C. De l'éther citrique abandonné dans une atmosphère de chlore pendant 24 heures n'a pas subi le moindre changement malgré l'action de la lumière solaire et d'une température de + 110 degrés.

Les différentes réactions que je viens de décrire se sont répétées constamment sur divers échantillons d'éther citrique préparés en différentes occasions. Il est donc évident que le procédé dont je me suis servi donne toujours le même produit, ce qui a été confirmé par les deux analyses suivantes faites sur deux éthers citriques préparés séparément.

La méthode d'analyse a été celle de Liebig. La matière

est placée dans un petit tube qu'on remplit d'oxide de cuivre ; on l'introduit dans un long tube à combustion, et on force les vapeurs de l'éther à traverser peu à peu une longue colonne d'oxide de cuivre chauffé au rouge. Voici le résultat de deux analyses.

I. Matière, 0^{gr},312.

Acide carbonique.	0^{gr},575 =	carbone...	50,95
Eau............	0^{gr},205 =	hydrogène.	7,29

II. Matière, 0^{gr},708.

Acide carbonique.	1^{gr},310 =	carbone...	51,16
Eau............	0^{gr},466 =	hydrogène.	7,30

La moyenne de ces deux analyses est :

Carbone........	51,05
Hydrogène......	7,29
Oxigène........	41,66
	100,00

Les proportions mènent à la formule atomistique suivante.

C^{16}.....	611,496 =	carbone...	51,00
H^{14}.....	87,357 =	hydrogène..	7,29
O^{5}.....	500,000 =	oxigène....	41,71
			100,00

Il est tout simple de tirer de ces rapports cette formule rationnelle :

$$\underbrace{C^8 H^4 O^4}_{\text{Acide citrique.}} + \underbrace{C^8 H^{10} O.}_{\text{Ether.}}$$

Si je ne m'abuse pas sur l'application qu'on peut faire de la connaissance exacte de la composition des éthers à oxacides, je crois que la question sur la formule à attribuer à l'acide citrique est maintenant résolue. La formule de l'acide citrique dans ses combinaisons est $C^8 H^4 O^4$, comme on l'avait admis il y a long-temps. Les anomalies observées dans les proportions de plusieurs composés d'acide citrique doivent trouver une explication dans d'autres causes, et non pas dans la formule de l'acide citrique.

Je terminerai en faisant observer que je n'ai rien négligé pour saisir un indice de l'existence d'un éther citrique autre que l'éther ordinaire ; car l'existence d'un éther citrique composé de la manière que je viens de prouver, n'exclut pas l'existence d'un autre éther composé d'une manière différente. Sous l'influence d'une pareille attente, j'ai examiné scrupuleusement les produits qui résultent de l'éthérification de l'acide citrique : j'ai changé les procédés connus, j'en ai tenté de nouveaux ; j'ai supposé ce second éther, ou solide, ou gazeux, ou soluble dans l'eau, et j'ai dirigé mon attention d'après ces suppositions, mais rien n'a donné de quoi en soupçonner l'existence.

Sur l'Acide Camphorique ;

PAR M. A. LAURENT (1),

Ancien Élève de l'École des Mines.

Deux mois avant la communication de l'analyse de l'acide camphorique faite par M. Malaguti à la Société philomatique, j'avais terminé des recherches sur le même sujet; j'en avais ajourné la publication, parce que j'attendais le moment de faire l'analyse des acides pinique et sylvique, pour faire voir l'analogie qui existe dans la formation de ces acides et celle de l'acide camphorique. Si je me hâte maintenant de les publier, ce n'est pas pour ravir à M. Malaguti le fruit de ses travaux, mais parce qne j'ai entrepris ce travail d'après des vues théoriques, et parce que je tiens beaucoup à faire voir comment j'ai été conduit à traiter ce sujet.

A l'appui de mes assertions je pourrais invoquer le témoignage de beaucoup de personnes auxquelles j'ai communiqué mes résultats, et entre autres celui de M. Thénard, à qui j'ai fait part de mon travail un mois avant la communication faite par M. Malaguti.

M. Kramer, professeur de chimie à Milan, lors de son séjour à Paris, il y a trois mois, m'ayant demandé à assister à quelques unes de mes recherches, je lui fis part de l'intention que j'avais d'analyser le camphre et l'acide camphorique, parce que la composition de ces

---

(1) Ce mémoire nous a été remis le 22 décembre 1836.

corps contrariait la théorie que j'ai publiée sur les combinaisons organiques, et je lui annonçai même d'avance quelle devait être la quantité d'hydrogène qui devait entrer dans l'acide camphorique. M. Kramer se prêtant à ma manière de voir voulut bien m'aider à préparer et à analyser cet acide.

On a pu remarquer que, dans le tableau des combinaisons organiques que j'ai dressé, j'ai omis l'acide camphorique, et on a pu croire que c'était à dessein, parce que ma théorie se trouvait gravement compromise par les combinaisons du camphogène dont la série paraît si naturelle, qu'on n'a élevé aucun doute contre elle. On trouve en effet :

$C^{40} H^{32}$	camphogène,
$C^{40} H^{32} + 4 H^2 O$	hydrate,
$C^{40} H^{32} + H^2 Cl^2$	hydrochlorate,
$C^{40} H^{32} + O^2$	oxide (camphre),
$\frac{1}{2}(C^{40} H^{32} + O^{10})$	acide camphorique.

Cette manière de représenter le camphre détruit une des propositions fondamentales de ma théorie : *Lorsque l'oxigène est placé hors du radical la combinaison devient acide.* — Pour faire disparaître cette difficulté j'ai supposé qu'un équivalent d'oxigène était dans le radical, et que l'autre était à l'état d'eau, comme le fait voir cette formule :

$$C^{40} H^{30} O + H^2 O;$$

mais il en résulte évidemment que, si telle est la composition du camphre, l'acide camphorique ne peut avoir pour formule $\frac{1}{2}(C^{40} H^{32} + O^{10})$; car si le camphre ren-

ferme 2 atomes d'hydrogène à l'état d'eau, celle-ci doit disparaître lorsqu'on acidifie le radical par l'acide nitrique, et par conséquent 2 atomes d'acide camphorique doivent renfermer tout au plus 30 atomes d'hydrogène.

Si cette conclusion est vraie, il faut que l'acide camphorique soit représenté par $C^{20} H^{15} O \frac{1}{2} + O^4$ et $\frac{1}{2}$. Ce $\frac{1}{2}$ atome d'oxigène en excès m'ayant paru peu probable, j'ai supposé que le camphre en s'acidifiant avait perdu non seulement l'hydrogène appartenant à l'eau, mais encore une partie de l'hydrogène appartenant au radical; donc enfin l'acide camphorique devait être représenté par $C^{20} H^{14} O +$ de l'oxigène en excès.

Ainsi j'étais réduit à admettre que l'analyse du camphre étant exacte, celle de l'acide camphorique ne l'était pas, ou bien l'inverse.

Voyant d'un côte l'habileté des chimistes qui ont traité ce sujet, MM. Dumas et Liebig, et de l'autre mes faibles moyens, le peu de ressources que j'ai dans mon laboratoire et la difficulté d'obtenir de l'acide camphorique pur, j'hésitai long-temps avant d'entreprendre mon travail.

J'ai distillé du camphre, j'ai fractionné en trois parties les produits de la distillation et j'ai soumis à l'analyse la seconde partie.

$0^{gr},400$ de camphre m'ont donné :

$1^{gr},143$ d'acide carbonique = carbone.. 0,31605
$0^{gr},379$ d'eau.......... = hydrogène 0,04207

Ce qui conduit à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{40}.....	1528,74	79,26	79,01
H^{32}.....	200,00	10,37	10,51
O^{2}.....	200,00	10,37	10,48
	1928,74	100,00	100,00

Cette analyse est parfaitement d'accord avec celle qui a été donnée par M. Dumas.

J'ai préparé l'acide camphorique en faisant bouillir de l'acide nitrique concentré avec du camphre. Après 10 cohobations successives, voyant qu'il restait encore une légère couche de nitrate de camphre, je l'ai enlevée et j'ai évaporé l'acide nitrique pour obtenir l'acide camphorique cristallisé. J'ai mis une partie de ces cristaux à part, j'ai repris le reste par de l'acide nitrique pur et concentré, et je l'ai fait encore distiller dix fois de suite; j'ai évaporé l'acide nitrique pour obtenir l'acide camphorique, et j'ai fait cristalliser trois fois ce dernier dans l'eau pure. Craignant enfin de ne pas avoir détruit tout le camphre, j'ai distillé une partie de l'acide camphorique et j'ai purifié le produit distillé par des cristallisations répétées dans l'alcool. Mais l'analyse de l'acide camphorique distillé, tout en confirmant mes vues, m'a jeté dans une grande surprise; car, au lieu de 5 atomes d'oxigène, je n'en ai trouvé que 3. Cette grande différence entre mon analyse et celle de M. Liebig, me fit supposer que je m'étais trompé. Je la recommençai, mais j'obtins les mêmes résultats. Devais-je croire que mon acide renfermait encore la moitié de son poids de camphre? Il n'en répandait aucunement l'odeur, ni par

l'ébullition avec l'eau ou les bases, ni par la calcination. J'eus la patience de faire encore une dizaine de cohobations avec l'acide nitrique et une partie de l'acide camphorique qui avait subi vingt fois cette opération, et j'analysai successivement les trois acides qui avaient été cohobés 10, 20 et 30 fois. Je n'y trouvai pas de différence, et il m'est impossible de supposer qu'après 20 cohobations successives, j'aurais si peu avancé l'oxidation, que mes analyses ne pourraient m'indiquer le plus léger progrès.

Voici le résultat de mes analyses sur l'acide cristallisé dans l'eau et desséché.

0gr,400 d'acide camphor. (10 cohobat.) m'ont donné :

0gr,887 d'ac. carboniq.	carbone =	0,24525 ou	61,31
0gr,291 d'eau........	hydrog. =	0,03230	8,07
	oxigène =	0,12245	30,60
		0,40000	100,00

0gr,400 d'acide camphor. (20 cohobat.) m'ont donné :

0gr,858 d'ac. carboniq.	carbone =	0,2372 ou	59,30
0gr,275 d'eau	hydrog. =	0,0305	7,62
	oxigène =	0,1323	33,08
		0,4000	100,00

0gr,400 d'acide camphor. (30 cohobat.) m'ont donné :

0gr,870 d'ac. carboniq.	carbone =	0,24055 ou	60,10
0gr,294 d'eau	hydrog. =	0,03263	8,16
	oxigène =	0,12682	31,74
		0,40000	100,00

Ce qui conduit à la formule

		Calculé.	Trouvé moyenne.
C^{20}	764,37	60,40	60,23
H^{16}	100,00	7,90	7,95
O^{4}	400,00	31,70	31,82
	1264,37	100,00	100,00

L'analyse de l'acide camphorique distillé dissous dans l'alcool, cristallisé, puis desséché, m'a donné sur :

0^{gr},300			
0^{gr},710 d'ac. carboniq.	carbone =	0,19611 ou	65,37
0^{gr},212 d'eau........	hydrog. =	0,02353	7,84
	oxigène =	0,08036	26,79
		0,3000	100,00
0^{gr},400			
0^{gr},955 d'ac. carboniq.	carbone =	0,26405 ou	66,01
0^{gr},284 d'eau.......	hydrog. =	0,03152	7,88
	oxigène =	0,10443	26,11
		0,40000	100,00

Pour prendre le poids atomique de l'acide camphorique, j'ai précipité du nitrate d'argent par le camphorate d'ammoniaque. En desséchant ce sel avant de l'analyser, j'ai remarqué qu'il était très fortement électrique. Lorsque je remuais le sel avec une baguette de verre l'extrémité de celle-ci s'en recouvrait d'une couche très épaisse, et elle en renvoyait ensuite les parcelles à trois ou quatre pouces de distance.

0^{gr},225 de camphorate d'argent, long-temps desséchés sur un poêle, ont laissé par la calcination un ré-

sidu d'argent métallique pesant 0,116, ce qui donne pour le poids atomique du camphorate d'argent 2620. Si on en retranche 1451, poids at. de l'oxide d'argent, on a pour le poids at. de l'acide camphorique anhydre 1169. Le calcul d'après C^{20} H^{14} O^{3} donne 1151,73.

L'acide hydraté distillé dans une cornue sur le mercure, se décompose complétement en acide anhydre et en eau, sans aucun dégagement de gaz; il reste dans la cornue une faible pellicule de charbon.

Le camphorate d'ammoniaque distillé ne donne pas d'amide; il se dégage de l'eau, de l'ammoniaque et de l'acide camphorique anhydre.

L'acide camphorique anhydre se distingue de l'acide hydraté par sa moindre solubilité dans l'alcool. Un petit flacon à moitié bouché, renfermant une dissolution d'acide camphorique anhydre, m'a donné, au bout de 15 jours, de longs cristaux appartenant au système prismatique droit à base rhombe. Les deux arètes obtuses verticales sont remplacées par de larges faces qui convertissent le cristal en un prisme à 6 pans très aplati. Les bases sont remplacées par 4 facettes, dont deux rhombes inclinées sur les arètes aiguës verticales et deux triangulaires apppuyées sur les deux faces verticales qui ont remplacé les arètes du prisme.

L'acide camphorique anhydre bouilli avec de l'eau s'y dissout très difficilement; mais si on continue l'ébullition pendant quelques heures, l'acide se dissout à mesure que la liqueur s'évapore, et il finit par se convertir en acide hydraté ordinaire.

J'ai fait du camphorate de chaux en faisant bouillir long-temps les deux acides avec de la chaux, et j'ai ob-

tenu des cristaux qui m'ont paru identiques ; cependant je n'ai pu bien distinguer que ceux qui avaient été obtenus avec l'acide anhydre : ils avaient la forme de prismes obliques courts à base de parallélogramme obliquangle.

J'ai voulu faire de l'éther camphorique en faisant bouillir de l'acide hydrochlorique avec de l'alcool et de l'acide camphorique, mais il me restait si peu d'acide que je ne puis assurer si le produit moitié liquide moitié solide que j'ai obtenu renfermait cet éther.

Ayant réuni les dissolutions nitriques d'où l'acide camphorique s'était déposé, je les ai concentrées, mais je n'ai pu en retirer qu'une très petite quantité d'acide camphorique. La liqueur concentrée est sirupeuse; neutralisée par l'ammoniaque, elle précipite les sels de plomb ; si on la distille, il se dégage une huile particulière et de l'acide camphorique anhydre.

L'analyse de l'acide camphorique confirme donc d'une manière bien positive ma théorie, et elle vient encore à l'appui de cette proposition : *L'oxigène en augmentant, soit dans le radical, soit au delà du radical pour l'acidifier, force celui-ci à se diviser en 2, puis en 4....., afin que le volume du radical soit au volume de l'oxigène en excès dans un rapport simple, semblable à celui qui existe dans les acides du soufre, de l'azote, etc........* Si le camphre en se changeant en acide camphorique ne se sous-divisait pas, la formule de celui-ci serait : $C^{40} H^{28} O^2 + O^4$. Je n'ai jusqu'à présent aucun exemple d'acide à offrir renfermant 4 atomes d'oxigène au delà du radical.

De tout ceci, dois-je en conclure que ma théorie est infaillible? Non, je sais bien ce que l'on entend par une

théorie ; mais tant que la mienne me fournira des moyens pour faire quelques découvertes, je ne l'abandonnerai pas. Aussi ai-je été profondément peiné d'entendre un de nos plus célèbres professeurs frapper d'anathème toute tendance à formuler de nouvelles théories. Tout en rendant hommage à sa supériorité incontestable, je ne puis cependant me soumettre aux conseils qu'il a cru devoir m'adresser dans un cours public suivi par un auditoire nombreux et éclairé, en m'invitant à m'en tenir seulement aux faits. Si je croyais que mes travaux ne dussent aboutir qu'à trouver quelques nouvelles combinaisons, ou à prouver que dans tel corps il y a un ou deux atomes de plus que dans tel autre, je les abandonnerais immédiatement. Le désir de trouver l'explication de quelques phénomènes, et quelques théories plus ou moins générales, peut seul m'engager à poursuivre une carrière dans laquelle j'ai trouvé si peu d'encouragement et tant d'obstacles à surmonter.

Je citerai pour ma justification les paroles suivantes que j'emprunte à la Statique de Berthollet, ouvrage qui a été profondément étudié par le professeur dont j'ai parlé : « *Pour tenter des expériences*, il faut avoir un « but, être guidé par une hypothèse, et pour tirer « quelque avantage de ses observations, il faut les com- « parer sous quelques rapports..... Ainsi, des supposi- « tions plus ou moins illusoires et des chimères qui sont « aujourd'hui ridicules, mais qui ont engagé aux ten- « tatives les plus laborieuses, ont été nécessaires au « berceau de la chimie. »

Ne sachant quand je pourrai étudier les acides pinique et sylvique, je vais en attendant indiquer quelles

sont les hypothèses auxquelles ma théorie m'a conduit à leur égard.

Diverses essences, la résine cristallisée d'élémi et les acides pinique et sylvique ont, suivant M. Rose, les formules suivantes :

$C^{80}\ H^{64}$	essences diverses,
$C^{80}\ H^{64} + O^{2}$	résine élémi, neutre,
$C^{80}\ H^{64} + O^{4}$	acides pinique et sylvique.

Cette série est calquée sur celle du camphogène et les mêmes réflexions s'y appliquent. La résine élémi devrait être acide; on peut cependant la représenter, comme le camphre, par un hydrate $C^{80}\ H^{62}\ O + H^{2}\ O$. Mais il s'ensuit évidemment que si les acides pinique et sylvique appartiennent à la même série que la résine élémi, ils ne doivent pas renfermer 64 atomes d'hydrogène, mais tout au plus 62. Or, M. Liebig avait trouvé, avant M. Rose, que ces acides avaient pour formule $C^{80}\ H^{60}\ O^{4}$; et il faut le remarquer, l'analyse de M. Liebig est indépendante de toute hypothèse; car alors ce chimiste ne connaissait ni la composition du radical, ni celle de la résine élémi. La formule $C^{80}\ H^{60}\ O^{4} = C^{80} H^{60}\ O^{2} + O^{2}$ s'accorde très bien avec ma théorie, et elle fait voir que comme le camphre, la résine élémi (ou son isomère) en s'acidifiant a perdu non seulement l'hydrogène qui était à l'état d'eau, mais encore une partie de celui qui était dans le radical.

Je joins ici un tableau des combinaisons qui appartiennent à la série simple $C^{5}\ H^{4}$, et dont la formule générale des radicaux dérivés est $C^{5}(H, O, Ch...)^{4}$.

$C^{80}\ H^{64}$	essences diverses,
$C^{80}\ H^{62}\ O\ +\ H^{2}\ O$	résine élémi, euphorbe,
$C^{80}\ H^{60}\ O^{2}\ +\ O^{2}$	acides pinique, sylvique.
$C^{40}\ H^{32}$	essence de térébenthine,
$C^{40}\ H^{32}\ +\ 4\ H^{2}\ O$	hydrate de térébenthine,
$C^{40}\ H^{32}\ +\ 6\ H^{2}\ O$	hydrate de térébenthine,
$C^{40}\ H^{32}\ +\ H^{2}\ Cl^{2}$	hydrochl. de térébenthine.
$C^{40}\ H^{30}\ O$	camphrône,
$C^{40}\ H^{30}\ O\ +\ H^{2}\ O$	camphre (1),
$C^{40}\ H^{30}\ O\ +\ H^{2}\ Cl^{2}$	hydrochlorate de camphre,
$C^{40}\ H^{30}\ O\ +\ Ac$	nitrate, oxalate de camphre,
$C^{40}\ H^{30}\ O\ +\ H^{2}\ O$	cariophylline,
$C^{40}\ H^{24}\ O^{4}$	eugénine,
$C^{40}\ H^{24}\ O^{4}\ +\ H^{2}\ O$	essence de girofle.
$C^{20}\ H^{16}$	essence de citron et de cop.,
$C^{20}\ H^{16}\ +\ H^{2}\ Cl^{2}$	hydrochlorate *id.*,
$C^{20}\ H^{14}\ O$	radical camphor. inconnu,
$C^{20}\ H^{14}\ O\ +\ O^{2}$	acide camphorique anhydre,
$C^{20}\ H^{14}\ O\ +\ O^{2}\ +\ H^{2}O$	acide camphorique hydraté.

Je citerai encore, à l'appui de mes idées, l'analyse de la glycérine faite récemment par M. Pelouze; il lui a

(1) Il n'est pas prouvé d'une manière certaine que le camphre appartient à la même série que l'essence de térébenthine. Les rapports qui existent entre les camphres artificiel et naturel et entre les nombres de leurs radicaux autorisent ce rapprochement. Mais si on parvenait à prouver que le camphre est un bihydrate d'hydrogène carboné, il faudrait faire rentrer le camphre et ses dérivés dans la série $C^{10}\ H^{7}$, qui me paraît cependant un peu compliquée.

trouvé pour formule $C^{12} H^{14} O^5 + H^2 O$, et $H^2 O$ peut s'en séparer dans diverses circonstances. Puisque $C^{12} H^{14} O^5$ est un radical, il faut que les équivalens du carbone soient à la somme des équivalens de l'oxigène et de l'hydrogène dans un rapport simple. Substituant O^5 par H^{10}, supposé primitivement enlevé, on a pour radical fondamental $C^{12} : H^{24} : : 1 : 2$.

Le brôme donne avec la glycérine la combinaison suivante : $C^{12} H^{14} Br^5 O^5$, formule en apparence bizarre, qui cependant devient excessivement simple, car $H^{14} Br^5 O^5$ représentent H^{24}.

J'avais été conduit par ma théorie à adopter pour corps faisant fonction de bases, des combinaisons qui renfermaient non seulement du carbone et de l'hydrogène comme on l'avait cru jusqu'alors, mais encore du chlore ou de l'oxigène en quantité quelconque et n'ayant aucun rapport avec la capacité de saturation du radical ; la glycérine confirme encore cette idée.

Enfin l'examen des divers acides organiques me conduit à hasarder la règle suivante : *aucun acide ne peut être représenté par l'hydrogène carboné qui lui a donné naissance, plus de l'oxigène en excès ; il faut toujours que cet hydrogène carboné ait perdu par substitution une partie de son hydrogène.* Les acides pinique, sylvique, camphorique, aldehydique, acétique, formique, naphtalique, chlorophénisique, stéarique, margarique, benzoïque, etc..., en sont des exemples.

L'acide œnanthique a pour formule $C^{28} H^{26} O^2$ qu'on peut représenter par $C^{28} H^{26} + O^2$ ou par $C^{28} H^{26} O + O$. La première formule donne pour le radical le rapport compliqué de 14 à 13 ; en conséquence, je le rejette.

e second donne celui de 1 à 1 ; je l'adopte, et la règle récédente se trouve confirmée.

Si ma théorie est fausse, un singulier hasard m'y ura conduit; supposons 1 atome de plus ou de moins ans la glycérine, et 1 atome d'hydrogène de moins dans acide œnanthique, et tout mon échafaudage tombe mmédiatement.

Sur la Décomposition du Carbonate de Chaux au moyen de la Chaleur;

Par M. Gay-Lussac.

On a dit depuis long-temps que la calcination des ierres calcaires était favorisée par la présence de l'eau; il araît même que c'est une opinion reçue de la plupart de eux qui se livrent à la préparation de la chaux. M. Dumas dmet l'influence de l'eau comme n'étant pas douteuse, t il en donne cette double explication. Ou bien, dit cet abile chimiste, elle agit sur le carbonate en formant n hydrate éphémère, et prenant la place de l'acide caronique pour un temps très court, puisque l'hydrate de haux lui-même est décomposé par une chaleur rouge. Du bien encore, l'eau étant décomposée par le charbon mployé comme combustible, se transforme en gaz ivers dont l'hydrogène carboné fait partie. Celui-ci, éagissant sur l'acide carbonique du carbonate, tend à le

faire passer à l'état d'oxide de carbone, et facilite
sa séparation du carbonate de chaux. Ainsi, la pier
chaux nouvellement extraite, et par conséquent enc
humide, doit être plus facile à calciner que la pie
presque sèche. La plupart des chaufourniers connais
bien ce fait, et ils arrosent avec de l'eau la pierre
anciennement tirée de la carrière, avant que d'en char
les fours (1).

Mais la première de ces deux explications n'est poi
admissible, attendu que l'hydrate de chaux se déco
pose par la chaleur à une température notablem
inférieure à celle à laquelle se décompose le carbonate
chaux, sous l'influence de la vapeur d'eau.

La seconde explication, en considérant les circo
stances de la combustion dans les fours à chaux, ne
paraît pas y trouver son application. Je ne m'y arrête
donc point; je vais me hâter de faire connaître les obse
vations qui, si je ne m'abuse, donneront la véritabl
explication de l'influence de l'eau dans la calcination de
pierres calcaires.

J'ai rempli un tube de porcelaine de fragmens d
marbre, et je l'ai disposé sur un fourneau dont la te
pérature pouvait être réglée avec facilité. A l'un de
bouts du tube a été adaptée une cornue de verre, con
tenant de l'eau pour fournir de la vapeur, et à l'aut
bout un tube de verre pour recueillir l'acide carboniqu
La chaleur a d'abord été portée jusqu'au point de dé
composer le marbre; mais alors, en fermant exact

---

(1) Dumas, *Traité de Chimie*, etc., II, 482.

ınt la porte du cendrier, la chaleur est tombée au
ıge sombre, et l'acide carbonique a cessé de se mon-
ır. A ce moment, on a mis l'eau de la cornue en
ıllition, et l'acide carbonique a paru aussitôt en
ondance. La vapeur interceptée, le dégagement de
cide s'est instantanément arrêté, et n'a repris qu'en
ıtituant la vapeur. On a ainsi fait varier successive-
ınt ces circonstances, et les résultats ont été les
ımes.

Il paraît donc démontré que la vapeur d'eau favorise
ıllement la décomposition du carbonate de chaux par
chaleur, et que, par son concours, cette décompo-
ion peut avoir lieu à une température inférieure à
lle qui est ordinairement nécessaire.

L'action de l'eau me paraît ici purement mécanique.
uand le carbonate de chaux, exposé à la chaleur,
t arrivé au point de commencer à se décomposer, il se
rme autour de lui une atmosphère d'acide carboni-
ıe, qui presse sur l'acide restant en combinaison;
ı sorte que celui-ci, pour se dégager, doit vaincre la
ession de cette atmosphère. Or cela ne peut avoir lieu
ı'en élevant davantage la température, ou bien en
ılevant l'acide carbonique et faisant le vide, ou bien
ıcore en le déplaçant soit par la vapeur d'eau, soit
ır tout autre fluide élastique, tel que l'air atmosphé-
que, etc.

Cette explication est justifiée par l'expérience sui-
ınte. J'ai amené du carbonate de chaux, dans un tube
ı porcelaine, à une température un peu inférieure à
ılle à laquelle il avait commencé à se décomposer, et
lors j'ai fait passer dans le tube un courant d'air atmo-

sphérique. Le dégagement de l'acide carbonique a recommencé aussitôt, a persisté avec le courant d'air, s'est arrêté avec lui, et enfin a repris quand on a rétabli le courant.

Il me paraît donc démontré que l'influence de la vapeur d'eau, dans la calcination des pierres calcaires, se borne à produire un vide pour l'acide carbonique, et à empêcher que l'acide dégagé ne fasse pression sur celui qui reste engagé avec la chaux. Avec la présence de la vapeur, il faut une température moins élevée pour déloger l'acide carbonique ; mais il ne faut pas s'exagérer l'importance de son influence. L'eau, dans les pierres calcaires, est mécaniquement interposée entre leurs particules ; et si l'on excepte quelques faibles portions qui restent confinées au centre de morceaux trop gros pour que la chaleur ait eu le temps d'y pénétrer et de les vaporiser, la très grande partie de l'eau a dû s'évaporer sans résultat utile, et au contraire, avec perte de combustible, avant que la pierre calcaire n'ait atteint la température convenable pour sa décomposition.

Je suis donc convaincu que la vapeur d'eau favorise la calcination de la pierre calcaire ; mais je reste dans le doute sur les avantages réels qu'elle peut présenter, parce qu'il n'y a pas une grande différence entre la température à laquelle le carbonate de chaux se décompose seul, et celle où il se décompose avec le concours de la vapeur d'eau. D'ailleurs, si la vapeur d'eau n'exerce dans la décomposition de la pierre calcaire qu'une action mécanique semblable à celle de l'air atmosphérique, on ne voit plus quel avantage important elle peut conserver

sur le courant aériforme de la combustion qui traverse sans cesse la masse calcaire soumise à la calcination.

La décomposition du carbonate de chaux rendue plus facile par l'accès de la vapeur aqueuse, ou, plus nettement, au moyen du vide, n'est pas un fait qui doive rester isolé. On peut établir en principe que lorsque la décomposition par la chaleur ou par un agent chimique doit produire un ou plusieurs élémens gazeux, on peut en général favoriser cette décomposition en tenant le corps dans le vide, ou en empêchant les fluides élastiques qui se dégagent de faire pression sur lui. Et réciproquement, qu'on peut retarder ou même empêcher entièrement la décomposition en formant autour du corps une pression convenable avec un fluide élastique de même nature que celui qui doit se dégager. C'est ainsi que dans la curieuse expérience de Hall, le carbonate de chaux est amené à fusion à une très haute température, sans qu'il éprouve de décomposition, sous l'influence d'une pression convenable d'acide carbonique.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	748,70	+11,2		745,87	+14,4		742,62	+15,0		739,54	+11,8		+15,7	+ 5,8	Couvert.	S. violent.
2	744,61	+10,9		746,05	+13,3		746,51	+13,2		743,42	+12,3		+13,8	+ 9,2	Nuageux.	O. S. O.
3	738,72	+12,6		742,41	+11,1		744,42	+13,6		741,43	+ 9,0		+13,6	+10,0	Pluie.	S. O.
4	744,88	+ 9,6		754,65	+10,3		744,59	+10,4		747,62	+10,0		+10,7	+ 7,6	Couvert.	E.
5	753,86	+11,8		754,66	+14,6		755,29	+14,6		756,51	+11,9		+15,0	+ 9,4	Couvert.	S.
6	752,84	+14,4		751,64	+21,7		749,78	+21,1		747,60	+18,3		+22,3	+11,3	Quelques nuages.	S. S. E.
7	746,68	+15,7		744,87	+18,2		743,50	+20,0		744,40	+15,6		+20,0	+14,7	Pluie.	S.
8	743,40	+13,0		742,62	+14,4		742,95	+11,8		744,69	+11,2		+14,1	+11,5	Pluie.	S.
9	747,25	+11,5		747,75	+14,2		747,69	+14,4		748,16	+10,0		+15,1	+ 8,3	Nuageux.	S. S. O.
10	748,01	+14,6		747,25	+16,5		746,91	+16,8		747,68	+14,5		+17,4	+10,2	Couvert.	S. S. O.
11	745,31	+15,1		745,39	+14,9		745,96	+14,0		746,80	+12,5		+15,7	+12,7	Pluie.	S.
12	751,26	+12,6		751,08	+15,1		750,17	+15,3		746,59	+12,3		+15,8	+ 8,7	Quelques nuages.	S. O.
13	743,22	+16,3		744,35	+18,0		745,39	+19,1		749,09	+16,1		+19,2	+11,8	Couvert.	S. S. O.
14	754,95	+14,5		755,53	+15,7		755,24	+15,4		754,94	+15,2		+15,8	+13,2	Couvert.	S. S. E
15	754,19	+15,5		754,62	+21,2		755,63	+19,6		758,32	+13,8		+21,4	+12,7	Nuageux.	S. O.
16	761,43	+11,6		760,87	+18,0		760,22	+20,5		760,62	+16,1		+20,7	+ 9,7	Serein.	O. S. O.
17	760,77	+13,4		760,77	+15,5		760,14	+17,3		761,08	+12,0		+17,5	+10,3	Couvert.	E.
18	761,79	+12,3		761,95	+13,8		761,77	+14,9		762,70	+11,8		+14,9	+ 9,1	Couvert.	E. S. E.
19	764,40	+12,4		764,27	+16,2		764,33	+17,2		765,73	+15,8		+17,2	+10,8	Brouillard.	S. E.
20	767,68	+11,6		767,32	+13,7		766,37	+13,9		765,63	+10,1		+14,1	+10,3	Nuageux.	O. N. O.
21	764,52	+ 8,1		763,91	+11,8		763,19	+12,2		764,13	+ 7,3		+12,8	+ 5,3	Beau ciel.	O. S. O.
22	765,81	+ 7,4		765,58	+11,4		765,25	+14,0		766,27	+ 7,9		+14,0	+ 4,9	Beau ciel.	E. N. E.
23	766,23	+ 5,0		765,86	+10,4		765,13	+13,9		765,76	+10,5		+14,0	+ 3,4	Légers nuages.	N. O.
24	766,76	+ 8,7		766,39	+12,2		765,90	+12,4		765,49	+12,2		+13,2	+ 7,1	Nuageux.	N. N. E.
25	764,15	+11,8		763,93	+12,8		763,07	+12,5		762,82	+11,1		+12,9	+ 8,9	Couvert.	O. S. O.
26	762,10	+10,5		761,53	+12,6		760,64	+12,7		760,12	+11,6		+12,9	+ 9,9	Couvert.	O.
27	754,97	+11,0		753,45	+11,7		751,20	+12,0		756,26	+ 5,3		+12,0	+10,2	Couvert.	O.
28	756,91	+ 3,2		755,05	+ 6,7		752,76	+ 4,9		751,43	+ 2,0		+ 7,0	+ 0,4	Pluie.	O.
29	744,65	— 0,3		744,84	+ 2,9		745,52	+ 4,0		749,76	+ 2,3		+ 4,8	— 1,8	Eclaircies.	N. O.
30	753,81	+ 2,6		754,87	+ 4,3		755,16	+ 5,0		757,42	+ 1,0		+ 5,1	— 1,0	Très-nuageux.	N.
31	758,42	+ 0,9		757,98	+ 4,6		757,96	+ 4,8		759,63	+ 1,2		+ 5,4	— 1,7	Couvert.	O. N. O.
1	746,49	+12,5		746,77	+14,9		746,43	+15,1		746,58	+12,5		+15,8	+ 9,8	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	756,50	+13,5		756,61	+16,2		756,52	+16,7		757,15	+13,7		+17,2	+10,9	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 7,873
3	759,85	+ 6,3		759,40	+ 9,2		758,71	+ 9,9		759,92	+ 6,6		+10,4	+ 4,1	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 6,588
	754,46	+10,6		754,43	+13,3		754,04	+13,8		754,72	+10,8		+14,3	+ 8,1	Moyenne du mois + 11,2.	

Recherches sur la quantité d'Azote contenue dans les Fourrages, et sur leurs Équivalens;

PAR M. BOUSSINGAULT.

En dosant l'azote contenu dans les différens fourrages, j'ai eu particulièrement en vue de rechercher une base qui pût servir de point fixe pour mesurer comparativement leur faculté nutritive.

Depuis long-temps les agronomes les plus distingués de l'Allemagne et de l'Angleterre ont essayé de résoudre cette importante question d'économie rurale. C'est dans ce but que Thaer et plusieurs autres observateurs ont donné comme résultat de leur expérience des nombres qui expriment les rapports en poids dans lesquels les différentes espèces de fourrages peuvent être substituées l'une à l'autre. Ces nombres sont de véritables équivalens; ils indiquent, par exemple, que telle quantité de foin ou de racines peut être remplacée par telle autre de feuilles ou de grains pour nourrir également soit un bœuf à l'engrais, soit un cheval de labour.

Toutefois, en examinant les équivalens de diverses sources, on remarque pour une même substance des différences très fortes. Il n'en pouvait être autrement; d'abord il est impossible que les observations qui ont servi à les établir aient été faites dans des conditions exactement semblables; de plus, il est fort difficile d'apprécier juste l'effet favorable ou nuisible que produit sur les animaux

un changement de régime alimentaire ; il s'agit de dire si un bœuf a augmenté en chair, si un cheval a perdu ou gagné en vigueur ; et malgré leur imperfection, ces nombres équivalens ont été utiles ; et aujourd'hui encore ils dirigent les agriculteurs qui n'ont ni le loisir, ni les moyens de s'éclairer par leur propre expérience.

Toutes les substances végétales qui servent de nourriture aux animaux renferment une certaine quantité de matières azotées. On sait, par les beaux travaux de M. Magendie, que des alimens privés d'azote seraient impropres à entretenir la vie. Les expériences de ce célèbre physiologiste démontrent que les animaux soumis à un régime d'alimens non azotés, perdent leur embonpoint et finissent par mourir. Les farines des céréales contiennent un principe analogue par sa nature aux matières azotées d'origine animale. Ce principe, d'abord découvert dans le froment par Beccaria, a été désigné sous le nom de *gluten vegetabile*. Plus tard, Rouelle trouva dans la plupart des sucs végétaux une matière coagulable par la chaleur, et offrant, sous ce rapport, une certaine ressemblance avec l'albumine de l'œuf. C'est cette substance qu'Einhoff a nommée principe *végéto-animal*, et qu'il essaya de doser dans les analyses qu'il fit de plusieurs plantes alimentaires. Einhoff pensait, et tout le monde le croyait alors avec lui, que le sucre, la gomme, l'amidon, et le principe végéto-animal, formaient par leur réunion la partie nutritive d'un végétal. En partant de cette idée, il chercha à comparer la valeur nourrissante de certains végétaux, d'après les diverses quantités de ces matières dosées en masse.

A l'époque où Einhoff exécutait ses analyses, le fait

capital découvert par M. Magendie était inconnu. Aujourd'hui, il paraît bien avéré qu'une plante qui ne contiendrait avec sa fibre ligneuse que du sucre, de l'amidon, ou de la gomme, ne saurait être considérée comme aliment. On admet que sa vertu alimentaire réside principalement dans le gluten et l'albumine végétale qui peuvent s'y trouver; et tout nous porte à croire qu'une substance végétale est d'autant plus nutritive qu'elle contient une plus forte proportion de principes animalisés.

C'est ainsi, par exemple, que la qualité des farines des céréales croît avec la quantité de gluten qui y est renfermée; c'est parce que les légumineux sont plus riches en principes azotés que les céréales, qu'ils sont aussi bien autrement nourrissans. La conséquence de la discussion dans laquelle je suis entré, est que la faculté nutritive d'une substance végétale alimentaire doit être proportionnelle à la quantité d'azote qu'elle contient; il est vrai que toutes les substances azotées d'origine végétale ne peuvent pas être considérées comme nutritives. Il en est que la chimie nous fait connaître, et qui sont des poisons violens ou des médicamens énergiques; mais ces substances ne se rencontrent pas en quantité appréciable dans les plantes alimentaires; et dès qu'une matière végétale a été *acceptée* comme nourriture par les animaux, on peut en conclure qu'elle ne renferme aucun principe nuisible.

Nous admettrons donc que la propriété nourrissante des fourrages réside dans la matière azotée qu'ils contiennent, et que leur faculté nutritive est proportionnelle à la quantité d'azote qui entre dans leur composition. La suite de ce travail fera voir que les nombres

équivalens qui se déduisent de la richesse en azote des fourrages se rapprochent souvent de ceux qui sont donnés par des moyennes de résultats pratiques. J'ai tout lieu d'espérer que la table d'équivalens, dressée sur le principe théorique que j'ai établi, remplacera avec quelque avantage celle formée à l'aide des observations des cultivateurs, et que les nombres qui y représentent les fourrages qui n'ont pas encore été l'objet d'essais comparatifs ne seront pas infirmés par l'expérience.

Dans mes recherches, je me suis borné à déterminer la quantité d'azote. J'ai négligé à dessein de doser les autres principes. Une analyse complète eût augmenté singulièrement la longueur du travail, sans ajouter beaucoup à son intérêt; le ligneux, la gomme, l'amidon, le sucre, qui sont des substances communes à presque tous les végétaux, ayant à peu de chose près la même composition, on eût presque toujours obtenu des quantités semblables de carbone, d'hydrogène et d'oxigène; mais j'ai déterminé avec soin l'eau contenue, et la recherche de l'azote a toujours été faite sur des matières long-temps desséchées à la température de l'eau bouillante. On a pu ensuite calculer les quantités respectives d'azote contenues dans les fourrages secs, et dans ceux qui n'auraient pas été desséchés.

J'ai cru devoir commencer par étudier le gluten du froment; ce principe existe dans beaucoup de substances végétales, et ce qu'on désigne sous le nom d'albumine, de caséum des plantes, n'en sont probablement que de légères modifications. La composition élémentaire du gluten était d'ailleurs inconnue; on savait seulement qu'il renferme de l'azote.

Le gluten obtenu par le procédé de Beccaria est un mélange de différentes matières. Selon M. Berzélius, il contient de l'amidon qui a résisté au lavage, de l'albumine, du gluten, et un autre principe peu abondant que l'on a nommé *gélatine végétale*. Pour obtenir le gluten, on traite par l'alcool bouillant le gluten de Beccaria, on décante et on laisse refroidir. Pendant le refroidissement, la liqueur devient laiteuse; il se dépose de la gomme et un peu de gélatine. On ajoute de l'alcool froid pour être certain de l'entière précipitation de la gomme; on filtre et on évapore.

Desséché à 100°, le gluten est très cassant, transparent, d'un blanc légèrement jaune. Il brûle en commençant à se fondre et en répandant l'odeur que donnent dans la même circonstance les matières animales.

Pour doser l'azote, j'ai fait usage dans toutes mes expériences du procédé de M. Dumas.

I. 0,300 de gluten ont donné, acide carbonique 0,586, eau 0,025.

II. 0,300 ont donné, acide carbonique 0,581, eau 0,203.

I. 0,300 ont fourni, azote 36,1 centim. cub., température 8° C., barom. 741^{mm},0, th. 12°,5.

II. 0,300 ont fourni, azote 36,3 centim. cub., température 5° C., barom. 730^{mm},9, th. 12°,5.

	I.	II.
Carbone	0,540	0,535
Hydrogène	0,075	0,076
Oxigène	0,239	0,245
Azote	0,146	0,144
	1,000	1,000

Cette composition se rapproche de celle de l'albumine animale, telle qu'elle résulte de l'analyse de MM. Thénard et Gay-Lussac :

L'albumine contient :	carbone	0,529
—	hydrogène ..	0,075
—	oxigène	0,240
—	azote........	0,157
		1,000

Je procéderai maintenant à la recherche de l'azote, et comme le foin sert ordinairement de point de comparaison, je commencerai par ce fourrage.

Le foin examiné est de bonne qualité et provient de prairies bien entretenues.

14gr,75, séchés pendant (1) neuf heures à la température de l'eau bouillante ont perdu 1g,95 d'eau = 0,112.

0g,600 de foin desséché ont donné, azote 8 c. cube 3, temp. 12° ; barom. 740mm.

Le foin desséché contient azote 0,0118 ; le foin tel qu'il est employé en contient 0,0104.

Selon Thaer, une vache d'une grosseur moyenne, quand elle ne reçoit pas d'autre fourrage, doit avoir par jour 6 kilog. de foin pour se maintenir en vigueur. Il lui en faut 10 kilog. si elle est laitière. Dans la ferme que j'habite, on estime à 12 kilog. et demi la ration nécessaire à une vache laitière qui ne serait nourrie qu'avec du foin.

Nous représenterons l'équivalent de foin par 100;

(1) Toutes les dessications qui ont précédé la recherche de l'azote ont été faites de la même manière.

Trèfle.

Le trèfle a été récolté dans un bon terrain, suffisamment gypsé; on l'a coupé peu après la floraison; il a été séché par un temps très favorable.

15g,07 de trèfle ont perdu à la dessication 2,50 d'eau = 0,166.

0g,600 ont donné azote 10 c. cube 8, tempé. 13°; baromètre 739mm.

Le trèfle contient à l'état desséché, azote 0,0217; à l'état ordinaire, 0,0176; son équivalent est 60.

Ainsi 60 parties de trèfle coupé en fleur, pourront remplacer dans la nourriture des animaux 100 parties de foin ordinaire. Thaer admet 90 pour l'équivalent du trèfle. La différence des deux nombres provient en partie sans doute de ce que le trèfle que j'ai examiné avait été mieux séché.

L'âge auquel on coupe le trèfle fait varier la perte qu'il éprouve en séchant; fauché au moment où il va fleurir, il perd par la dessication les quatre cinquièmes de son poids; coupé à une époque plus avancée, il ne perd que les trois quarts. En prenant des résultats moyens, on croit généralement que 100 de trèfle se réduisent après la dessication à l'air à 22. En appliquant cette donnée au trèfle sur lequel j'ai opéré, on trouve qu'à l'état vert il doit contenir 0,005 d'azote; son équivalent devient alors 208.

Luzerne.

26g,03 de luzerne séchée par un temps très favorable ont perdu à la dessication à 100° 4g,31 d'eau = 0,166.

0g,600 ont donné, azote 8 c. cube, 5, température 9°; baromètre 741mm.

La luzerne desséchée contient, azote 0,0166; à l'état ordinaire, 0,0138. Son équivalent est 75.

Thaer donne encore pour l'équivalent de la luzerne 90. Il est cependant bien reconnu que ce fourrage est un peu inférieur au trèfle.

La luzerne verte éprouve en séchant à l'air une perte à peu près égale à celle du trèfle : ainsi à l'état vert elle doit contenir 0,003 d'azote; son équivalent serait alors 347.

Fanes de vesces séchées à l'air.

13g,42 ont perdu à 100° 1g,7 d'eau = 0,110.

0g,600 ont donné azote 8 c. cube, tempé. 11°,5; baromètre 742mm.

Ces fanes desséchées contiennent, à 100°, azote 0,0157; à l'état ordinaire (séchées à l'air), azote 0,0141. Leur équivalent est 74.

Les fanes de vesces sont ordinairement fourragées vertes. Thaer donne pour l'équivalent 116. Si l'on admet qne ces fanes perdent à l'air la moitié de leur poids, l'équivalent de Thaer devient 83.

Pailles sèches des céréales.

Voici les résultats que j'ai obtenus par l'examen des pailles :

Froment : 15gr,27 ont perdu à 100° 2gr,94 d'eau = 0,193. 0gr,600 ont donné : azote 1,7 c. c., temp. 13°6, barom. 747mm,8, therm. du bar. 13°.

Seigle : $14^{gr},17$ ont perdu à 100° $1^{gr},75$ d'eau = 0,122. $0^{gr},600$ ont donné : azote 1,2 c. cub., tempér. 13°, barom. $747^{mm},0$, therm. 13°.

Avoine : $12^{gr},26$ ont perdu à 100° $2^{gr},58$ d'eau = 0,210. $0^{gr},600$ ont donné : azote 1,8 c. c., temp. 13°, barom. $744^{mm},8$, therm. 13°.

Orge : $15^{gr},42$ ont perdu à 100° $1^{gr},70$ d'eau = 0,110. $0^{gr},600$ ont donné : azote 1,3 cent. cub., tempér. 14°, barom. $750^{mm},5$, therm. 14°.

Avec ces données, on trouve que

La paille de froment contient : azote, à l'état sec, 0,0030; à l'état ordinaire, 0,0020; équivalent 520.

La paille de seigle contient : azote, à l'état sec, 0,0020; à l'état ordinaire, 0,0017; équivalent 611.

La paille d'avoine contient : azote, à l'état sec, 0,0036; à l'état ordinaire, 0,0019; équivalent 547.

La paille d'orge contient : azote, à l'état sec, 0,0026; à l'état ordinaire, 0,0020; équivalent 520.

Les auteurs ne s'accordent aucunement sur la faculté nutritive de la paille ; les uns, au nombre desquels on peut placer Davy, prétendent qu'elle n'est pas nourrissante, et que lorsqu'on la donne mêlée avec d'autres substances, elle est seulement utile comme *remplissage*. Les autres, comme Block, l'envisagent, au contraire, comme un véritable fourrage ; cet agronome va même jusqu'à donner 200 pour l'équivalent des pailles. Mais, d'après ce qui se passe dans les fermes de l'Alsace, il est certainement impossible de croire que 100 parties de foin peuvent être remplacées par 200 parties de paille.

Néanmoins, les pailles de céréales doivent être considérées comme fourrage. Il y a des localités où, pendant tout l'hiver, le bétail ne reçoit pas d'autre nourriture; mais soumis à un semblable régime les bestiaux diminuent considérablement en chair et en forces. Thaer, à qui ces remarques sont dues, ajoute que si on n'a pas observé partout la mauvaise influence de la paille comme fourrage, cela provient de ce qu'elle renfermait des herbages nutritifs, ou bien de ce que les épis retenaient encore du grain. Il arrive même quelquefois qu'on laisse avec intention une certaine quantité d'avoine avec la paille. En discutant les observations de Thaer, relatives à la nourriture des vaches par un mélange de foin et de paille, on trouve que l'équivalent ne peut pas être moindre que 400.

Pommes de terre.

Elles ont été récoltées dans un terrain très favorable à leur culture, et examinées peu de temps après leur sortie de terre.

30^g ont perdu à la dessication $27^g,70$ d'eau = 0,923.

$0^g,500$ desséchés ont donné, azote 7 c. cube 2, température 5; barom. $751^{mm},2$.

La pomme de terre contient, azote, à l'état sec, 0,0180; à l'état ordinaire, 0,0037. Equivalent 281.

Thaer donne 200 pour cet équivalent; mais il faut observer que celles qu'il a soumises à l'observation étaient peu aqueuses.

Topinambours.

30^g de topinambours ont perdu à la dessication $24^g,12$ d'eau = 0,955.

$0^g,500$ de topinambours secs ont donné, azote 9 c. c. 3, temp. 6; barom. 743^{mm}. Ils contiennent azote, à l'état sec, 0,0220; à l'état ordinaire, 0,0042. Équivalent 248. Block porte l'équivalent à 205.

Cette racine est généralement appréciée en Alsace; elle est considérée comme aussi nourrissante que la pomme de terre. Le topinambour convient parfaitement aux chevaux.

Choux-pommés blancs cultivés dans un terrain très bien fumé.

30^g ont perdu à la dessication $27^g,70$ d'eau = 0923.

$0^g,500$ de choux secs ont donné, azote 16 c. cube 7, therm. 7°; barom. 740^{mm}.

Cette quantité d'azote paraissant extraordinaire, on a répété plusieurs fois l'analyse; les résultats ont toujours été très concordans.

Ainsi le chou renferme lorsqu'il est sec, azote 0,0370; à l'état ordinaire 0,0028. Équivalent 371. Selon Thaer, pour nourrir un bœuf à l'engrais, 30 à 35 livres de foin peuvent être remplacées par 150 livres de choux blancs; on en déduit pour l'équivalent du chou 429.

La richesse en azote du chou desséché indique qu'il doit être, à cet état, un aliment précieux : aussi prépare-t-on pour l'hiver des feuilles de chou séchées au four.

Carotte.

30^g de carotte ont perdu à la dessiccation 26,28 d'eau = 0,876.

$0^g,500$ de carotte séchée ont donné, azote 10 c. cub. 2, tempé. 5°; barom. 746^{mm}.

Elle contient à l'état sec, azote 0,0240; à l'état ordinaire, 0,0030. Équivalent 347.

Thaer, d'après le résultat de sa pratique, donne 300, et Middleton 338, pour l'équivalent de la carotte.

Cette racine est regardée par tous les agriculteurs comme un des meilleurs fourrages. Un cheval de labour qui reçoit par jour 8 livres de foin et 70 livres de carotte peut être entretenu en pleine vigueur.

Betterave.

La betterave que j'ai examinée est depuis long-temps cultivée en Alsace comme fourrage.

30^{g} ont perdu à la dessication 27^{g},15 d'eau = 0,905.

0^{g},500 de betterave desséchée ont donné, azote 11 c. cube 2, tempé. 5° aro m. 740^{mm}.

Elle contient azote, à l'état sec, 0,0270; à l'état ordinaire, 0,0026. Équivalent 400.

Einhoff et Thaer admettent pour équivalent de la betterave............... 460 }
Schmertz donne le nombre 333 } moyenne 397.

Navet.

30^{g} de navet ont perdu à la dessication 27^{g},55 eau = 0,918.

0^{g},500 de navet sec ont donné azote 9 c. cube 3, tempéra. 5°; barom. 746^{mm}.

Il contient à l'état sec, azote, 0,0220; à l'état ordinaire, 0,0017. Équivalent 612.

Les auteurs sont très divisés sur l'équivalent du navet.

Thaer, d'après sa pratique, donne le nombre....................	455	moy. 607.
En suivant les données d'Einhoff, le même auteur trouve...........	526	
Middleton adopte................	800	
Murre déduit de ses observations le nombre....................	667	

Quoique le navet soit un fourrage peu nourrissant, il peut être employé à engraisser le bétail; mais il faut alors le donner en proportion très forte. Dans certaines contrées de l'Angleterre, on a calculé qu'un bœuf à l'engrais devait recevoir par jour un tiers de son poids en navets. Dans la nourriture des vaches, Thaer remplace 22 livres de foin par 100 livres de cette racine.

Féveroles, petites fèves.

20g ont perdu à la dessication 1g,58 d'eau = 0,079.

0g,600 ont donné, azote 28 c. cube 0, temp. 9°,5; barom. 740mm.

Elles contiennent sèches, azote, 0,0550; non desséchées, 0,0511. Équivalent 20.

Les féveroles sont considérées comme un aliment des plus substantiels; on les emploie pour engraisser les porcs. Leur équivalent n'a été donné par aucun auteur.

Pois jaunes.

20g ont perdu à la dessication 3g,35 d'eau = 0,167.

0g,38 ont donné, azote 22 c. cub., temp. 9°,2; baromètre 738,5.

Ils contiennent desséchés, azote, 0,0408; à l'état or-

dinaire, 0,0340. Équivalent 31. Block, en partant de résultats pratiques, a donné pour équivalent des pois 80.

Haricots blancs.

10g ont perdu à 100° 0g,50 d'eau = 0,050.

0g,522 ont donné azote, 19 c. cube 7, temp. 7°; baromètre 738mm,9.

Desséchés, azote 0,0430; non desséchés, 0,0408. Équivalent 25.

Les haricots sont rarement employés comme fourrage; encore ne les donne-t-on qu'après qu'ils ont été cuits. Il est reconnu qu'ils sont très nourrissans, mais leur équivalent n'a encore été donné par aucun praticien.

Lentilles.

10g ont perdu en séchant 0g,90 d'eau = 0,090.

0g,558 ont donné, azote 21 c. cube, therm. 9°; barom. 733mm.

Desséchées, azote 0,0440; non desséchées, 0,0400. Équivalent, 26.

Vesce sèche.

20g ont perdu à la dessication 2g,93 d'eau = 0,146.

0g,608 ont donné, azote 26 c. cube 5, temp. 7°; barom. 732mm.

La vesce contient, desséchée, azote 0,0513; à l'état ordinaire, 0,0437. Équivalent 24.

Elle est réputée un excellent fourrage; on la donne aux chevaux après l'avoir broyée.

Tourteau de graines de colza.

C'est la graine exprimée, telle qu'elle sort du pressoir à huile. Le tourteau donné au bétail présente beaucoup d'avantages ; on l'associe ordinairement aux tubercules, tels que la pomme de terre, les navets, etc. Il est parfaitement établi que le tourteau ajouté en certaine quantité aux autres fourrages, augmente considérablement leur propriété nourrissante.

10^g ont perdu à la dessication $1^g,05$ d'eau = 0,105.

$0^g,500$ ont donné azote 22 c. cube 7, temp. 5° ; baromètre $748^{mm},8$.

Le tourteau de colza contient sec, azote 0,0550 ; à l'état ordinaire, 0,0492. Équivalent 21.

Maïs.

Le maïs soumis à l'examen a été récolté en Alsace; j'indique cette circonstance, parce qu'il est possible que la qualité du grain ne soit pas la même sous tous les climats.

10^g de maïs ont perdu en séchant $1^g,80$ d'eau = 0,180.

$0^g,617$ ont donné, azote 10 c. cube 3, temp. 9° ; baromètre 738^{mm}.

Il contient desséché, azote 0,0200 ; à l'état ordinaire, 0,0164. Équivalent 63.

J'ai eu l'occasion de nourrir un grand nombre de mules qui travaillaient d'une manière continue; la ration de maïs était d'un demi-arroba (13 litr. environ). Durant leur séjour aux mines, les mules ne recevaient pas d'autre fourrage. Si l'on admet qu'une mule exige par jour

22 livres de foin, il en résulterait que l'équivalent du maïs doit être représenté par 59.

Sarrazin.

Le sarrazin examiné a été récolté dans les terrains sablonneux des environs de Haguenau.

10^g ont perdu en séchant $1^g,25$ d'eau = 0,125.

$0^g,490$ ont donné, azote 10 c. cube, temp. 7°; baromètre $742^{mm},1$.

Il contient à l'état sec, azote 0,0240; à l'état ordinaire, 0,0210. Équivalent 50.

Froment.

Il provient d'un terrain éminemment propre à la culture des céréales.

20^g ont perdu à la dessication $2^g,10$ d'eau = 0,105.

$0^g,600$ ont donné, azote 12 c. cube, temp. 7°; baromètre $734^{mm},5$.

Deux analyses ont confirmé ce résultat.

Le froment contient desséché, azote 0,0238; à l'état ordinaire, 0,0213. Équivalent 49. Ce nombre s'éloigne considérablement de celui qui a été adopté par Block; selon cet auteur, l'équivalent du blé serait 27.

Seigle.

20^g de seigle ont perdu en séchant $2^g,30$ d'eau = 0,110.

$0^g,606$ ont donné, azote 11 c. cube 7, temp. 7°; baromètre 733^{mm}.

Le seigle contient quand il est séché, azote 0,0229; à l'état ordinaire, 0,0204. Équivalent 51. Block prend pour l'équivalent du seigle le nombre 33.

Orge.

20g ont perdu à la dessication 2g,65 d'eau = 0,132.

0g,623 ont donné, azote 10 c. cube 9, temp. 7° ; baromètre 734mm.

Desséché, il contient, azote 0,0202 ; à l'état ordinaire, 0,0176. Équivalent 59.

Selon Einhoff, l'équivalent de l'orge est	69	équivalent moyen 54
Block adopte le nombre.....	33	

Avoine.

J'ai examiné l'avoine dans l'état où elle est donnée aux chevaux.

20g ont perdu en séchant 2g,48 d'eau = 0,124.

0g,630 ont donné, azote 11 c. cube 7, temp. 5°,5 ; baromètre 732mm.

L'avoine contient séchée, azote 0,0222 ; à l'état ordinaire, 0,0192. Equivalent, 54.

Einhoff donne pour l'équivalent de l'avoine..........	83	équivalent moyen 61
Block le porte à...........	39	

Farine de froment.

Cette farine provient du froment examiné plus haut. Les farines de céréales sont toujours données au bétail à l'état de mélange; quand les animaux ont à supporter des travaux très pénibles, on en répand quelques livres dans le fourrage ordinaire.

10g ont perdu en séchant 1g,25 d'eau = 0,125.

o^g, ont donné, azote 11 c. cube, temp. 7°; baromètre 742^{mm}.

Elle contient desséchée, azote 0,0260; non desséchée, 0,0227. Équivalent 46.

Farine d'orge.

C'est la farine de l'orge déjà examiné.

10^g ont perdu en séchant 1,30 d'eau = 0,130.

0^g,500 ont donné, azote 9 c. cube 3, temp. 5°; baromètre 749^{mm}.

La farine d'orge contient desséchée, azote 0,0220; non desséchée, 0,0190. Équivalent 55.

Le tableau suivant renferme les résultats du travail dont je viens d'exposer les détails.

SUBSTANCES.	Eau perdue pendant la dessication à 100°.	Azote dans la substance desséchée.	Azote dans la substance non desséchée.	Equivalens théoriques.	Equivalens pratiques.	AUTEURS qui ont donné les équivalens pratiques.
Foin ordinaire	0,112	0,0118	0,0104	100	100	
Trèfle rouge coupé en fleur	0,166	0,0277	0,0176	60	90	Thaer.
Trèfle vert	»	»	0,0050	208	»	
Luzerne	0,166	0,0166	0,0138	75	»	Thaer.
Luzerne verte	»	»	0,0030	347	90	
Fanes de vesces séchées	0,110	0,0157	0,0141	74	83	
Paille de froment	0,193	0,0030	0,0020	520	400	
Paille de seigle	0,122	0,0020	0,0017	611	400	
Paille d'avoine	0,210	0,0036	0,0019	547	400	Thaer.
Paille d'orge	0,110	0,0026	0,0020	570	400	
Pommes de terre	0,923	0,0180	0,0037	281	200	
Topinambour	0,755	0,0220	0,0042	248	205	Block.
Choux pommés	0,923	0,0370	0,0028	371	429	Thaer.
Carotte	0,876	0,0240	0,0030	347	319	Thaer 300, Midleton 338.
Betterave	0,905	0,0270	0,0026	400	397	Einhoff, Thaer, Schwartz.
Navets	0,918	0,0220	0,0017	612	607	Einhoff, Thaer, Midleton, Murre.
Féveroles	0,079	0,0550	0,0511	20	»	
Pois jaunes	0,167	0,0408	0,0340	31	30	Block.
Haricots blancs	0,050	0,0430	0,0408	25	»	
Lentilles	0,090	0,0440	0,0400	26	»	
Vesce	0,146	0,0513	0,0437	24	»	
Tourteau de colza	0,105	0,0550	0,0492	21	»	
Maïs	0,180	0,0200	0,0164	63	59	
Sarrasin	0,125	0,0240	0,0210	50	»	
Froment	0,105	0,0238	0,0213	49	27	Block.
Seigle	0,110	0,0229	0,0204	51	33	Block.
Orge	0,132	0,0202	0,0176	59	54	Einhoff, Block.
Avoine	0,124	0,0222	0,0192	54	61	Einhoff, Block.
Farine de froment	0,123	0,0260	0,0227	46	»	
Farine d'orge	0,130	0,0220	0,0190	55	»	

Parmi les substances qui figurent dans le tableau qui précède, il en est qui sont presque exclusivement em-

ployées à la nourriture des hommes. Il peut être utile de comparer entre eux ces différens alimens sous le rapport de l'azote qui s'y trouve : c'est pour faciliter cette comparaison que j'ai formé le tableau suivant. Je me propose de lui donner de l'extension lorsque mes occupations me le permettront. Je prends pour base la farine de froment dont l'équivalent sera représenté par 100. Comme les bulbes, les racines et les feuilles peuvent être moulues lorsqu'elles ont été desséchées à 100°, je désigne ces matières sèches par le nom de farine.

Substances.	Equivalens.
Farine de froment	100
Froment	107
Farine d'orge	119
Orge	130
Seigle	111
Sarrasin	108
Maïs	138
Féveroles	44
Pois jaunes	67
Haricots blancs	56
Lentilles	57
Choux pommés blancs	810
Farine de choux	83
Pommes de terre	613
Farine de pommes de terre	126
Carotte	757
Farine de carotte	95
Navets	1335

Définition des mots Quantité et Intensité électriques, tirée d'expériences directes;

Par M. Peltier.

Si on prend un couple voltaïque de deux fils fins, zinc et cuivre, plongé dans l'eau commune, et dont le fil en cuivre aurait 300 mètres de long, il y a, comme on sait, un courant continu dans ce circuit fermé. Si on présente ce fil au dessus d'une aiguille aimantée, l'aiguille ne sera pas déviée, l'action du courant n'étant pas suffisante pour vaincre son inertie. Mais si l'on entoure cette aiguille de 100 ou 200 tours, il y aura déjà une déviation notable; si on pousse la multiplicité des tours jusqu'à 2000, la déviation ira jusqu'à 60°. Par cette réduplication du fil autour d'une aiguille ou d'un système d'aiguilles, on a formé l'instrument nommé *multiplicateur*. Dans cette expérience si connue on n'a changé ni altéré le courant primitif; on a seulement produit une quantité factice en le ramenant 2000 fois autour d'une aiguille aimantée, pour qu'il agisse comme la quantité primitive multipliée par 2000. Il est bien évident dans cette expérience que c'est par la *quantité* que la puissance d'action a été augmentée, et non par une autre modification. Nous devons donc constater que l'augmentation d'action sur le magnétisme est le produit de la *quantité*.

Si on prend un élément thermo-électrique zinc et cui-

vre de cinq millimètres carrés, et si après avoir chauffé l'une des soudures à 40°, on ferme le circuit par le multiplicateur que nous venons de former, l'aiguille ne sera nullement déviée ; l'électricité ne passera pas. Mais si on retranche 1800 tours et que l'on racourcisse d'autant le conducteur, le multiplicateur réduit à 200 tours commencera à donner des déviations notables. Si on le réduit à dix tours, et mieux encore à un seul tour, formé d'une lame de cuivre contenant autant de substance que les 200 tours, la déviation aura augmenté considérablement, et sera portée jusqu'à 60° dans ce dernier instrument. Il résulte de cette seconde expérience, que la quantité produite par ce couple thermo-électrique est deux mille fois plus grande que celle du couple hydro-électrique ci-dessus, puisqu'on obtient la même déviation avec un tour qu'avec la quantité factice que donne la réduplication des tours. Dans la première expérience, la longueur du fil conducteur était facilement parcourue par le courant hydro-électrique ; l'inertie de la matière était vaincue sans difficulté et sans perte appréciable du courant. Dans la seconde expérience, cette inertie n'a pu l'être ; la puissance d'action a été insuffisante, et il a fallu réduire le circuit à de très petites dimensions, pour que l'électricité produite pût la traverser. Il y a donc deux états bien distincts qu'il ne faut pas confondre. Agir par la *quantité* ; vaincre l'inertie des conducteurs, par une intensité de puissance indépendante de la *quantité*.

L'ouvrage de M. Becquerel contient une de mes anciennes expériences (2e N. 494), qu'il est nécessaire de rappeler. J'ai fait une quintuple hélice, c'est-à-dire, que

sur une hélice de 240 tours, j'ai superposé une seconde hélice en tout semblable, mais isolée de la première; puis j'en ai superposé une troisième, une quatrième et enfin une cinquième. Cette quintuple hélice est construite de manière que l'on peut réunir les bouts homologues et ne former alors qu'une hélice de 240 tours, ayant cinq fois plus de substance; ou, réunissant la fin de la première au commencement de la seconde, la fin de celle-ci au commencement de la troisième, et ainsi de suite, on forme une hélice de 1200 tours, c'est-à-dire, cinq fois plus longue, mais ayant cinq fois moins de substance dans chaque spire. Lorsqu'on immerge un barreau aimanté dans cet appareil pour produire un courant d'induction, selon qu'on se sert de l'un ou de l'autre de ces deux arrangemens extrêmes, on obtient des résultats exactement inverses. Si l'on prend un multiplicateur d'un seul tour, la déviation croît comme le nombre d'hélices réunies par les bouts homologues, c'est-à-dire, comme la quantité de substance modifiée: si une hélice donne 5°, je suppose, deux hélices donneront 10°, et les cinq hélices 25° proportionnels. Lorsqu'on remplace cet électromètre par un multiplicateur de 2000 tours, qui offre par la longueur de son fil une résistance à la propagation électrique, l'emploi d'une hélice a donné tout autant que les cinq hélices; 35° dans les cinq cas.

Au lieu de réunir les cinq hélices par les bouts homologues, je les ai réunies ensuite en pile; la quantité électrique fut la même avec une ou cinq hélices en pile, et l'électromètre d'un tour ne donna toujours que 5°, tandis que le long multiplicateur augmenta avec le nombre

d'hélices en pile et l'aiguille pirouetta dès la quatrième. En interposant un siphon d'eau pour augmenter la mauvaise conductibilité, j'eus pour résultat : 2°, 3°,5, 5°, 9°, 12°. Plus les résistances sont grandes, plus les différences deviennent notables.

Je fis une autre hélice multiple dont les fils étaient de grossseurs différentes et mesurées. Le résultat fut encore que la *quantité* était donnée par la masse, et cet autre état nommé *intensité*, l'était par la réduplication des spires.

J'ai répété les mêmes expériences avec les piles hydro et thermo-électriques ; elles ont donné des résultats analogues ; la *quantité* dépendait de celle de la masse altérée dans un élément, et l'*intensité* du nombre des couples interposés, subissant les mêmes altérations ; j'en donnerai quelques exemples :

Cinq centimètres carrés d'un couple voltaïque, immergés dans de l'eau acidulée ont donné 20 degrés proportionnels :

10 cent. carrés,	40°
15	60°
20	80°

Le conducteur était court et très large, pour n'avoir pas à tenir compte de la résistance avec une pile de six couples de cinq centimètres carrés, le mesureur donna 20° avec un seul comme avec les six couples. Il n'y a de différence en plus qu'autant que l'arc interposé présente des résistances, et de différences en moins que si le liquide est mauvais conducteur.

Dans le premier cas, les résistances sont plus facile-

ment vaincues par une pile que par un seul couple; dans le second, le nombre des couples est d'autant plus préjudiciable à la *quantité* du circuit complet, que le liquide de la pile étant plus mauvais conducteur, ils jouent l'effet de simples alternatives.

Si l'arc interposé conduit faiblement, l'augmentation produite par l'immersion diminue, et enfin si le conducteur est très résistant, la plus grande immersion devient indifférente; il faut une autre disposition pour obliger à passer la même quantité d'électricité, comme l'indiquent les tableaux suivans :

Couple de 17 centim. de haut, de 14 de large, dont on plonge	En interposant un fil d'argent de 2 décim. de long et de demi-millim. de section, le mesureur a donné	Température du fil mesurée avec une pince thermoscopique.
3 centim.	40°	10° galvan.
6	45°	20°
9	50°	28°
12	55°	32°
15	60°	35°

La quantité qui passe n'est plus proportionnelle à la quantité immergée, comme dans le premier exemple.

Je joins ici deux tableaux d'expériences qui serviront à lever tous les doutes, s'il en restait:

Nombres des couples en action.	Degrés d'un galvanomètre de 430 tours avec les nombres proportionnels aux forces, après avoir fait passer le courant par des diaphragmes en platine interposés dans une auge pleine d'eau.							
	0 diaphragme.		1 diaphragme.		2 diaphragmes.		3 diaphragmes.	
	Degrés.	Forces.	Degrés.	Forces.	Degrés.	Forces.	Degrés.	Forces.
	5°	5	3°	3	2°	2	1°	1
2	40	102	21	21,2	14	14	12	12
3	60	391	32	43,5	24	25	20	20
4	65	519	42	123	32	48,5	26	28
5			50	228	40	102	31	44
6			55	302	45	160	35	64

L'inspection de ce tableau prouve que pour avoir le même nombre de degrés après un nombre différent d'alternatives, il faut modifier la source électrique.

Les expériences suivantes ont éte faites avec deux couples voltaïques longs de 16 centimètres et larges, l'un de cinq, l'autre d'un centimètre.

Nombre de centimètres immergés dans l'eau de Seine.	Courant du grand couple seul mesuré par une aiguille de 10 centim. non proportionnelle.	Idem du petit courant seul.	Idem les deux réunis.	Degrés du galvanomètre de 430 tours mesurant le courant qui a traversé les diaphragmes en platine.					
				1		2		3	
				Avec un couple.	Avec deux.	Avec un couple.	Avec deux.	Avec un couple.	Avec deux.
1	14°	4°	12°	21°	50°	16°	32°	12°	22°
2	21	6	13	id.	id.	id.	id.	id.	id.
3	23	7	14	id.	id.	id.	id.	id.	id.
4	24	8	15	id.	id	id.	id.	id.	id.
5	25	9	16	id.	id.	id.	id.	id.	id.
16	36	19	26	id.	id.	id.	id.	id.	id.

Il faut laisser entre chaque expérience le temps nécessaire au courant en retour, pour que l'équilibre soit rétabli. La seconde et la troisième colonne montrent que la *quantité* augmente avec la surface immergée du couple : la quatrième montre la quantité diminuée par l'union de deux couples inégaux. Le contraire a lieu en interposant l'auge et ses diaphragmes : le plus ou moins d'immersion du grand couple est absolument indifférent, mais si à ce premier couple on ajoute le second, la quantité d'électricité traversant l'obstacle est plus que doublée, quoique la quatrième colonne démontre que la quantité réelle a diminué. Il est même inutile de plonger les couples ; les liéges mouillés suffisent pour obtenir le maximum d'effet sur le galvanomètre ; mais la grande aiguille a cessé alors d'être influencée.

Ces expériences démontrant l'identité du courant électrique, soit comme quantité, soit comme nature spéciale, quelles qu'en soient les sources, il nous paraît évident que les électricités sorties de chacun des élémens se neutralisent complétement dans une pile régulière, de telle manière que si elle formait un circuit parfaitement identique dans toutes ses parties, chacun des conducteurs d'un élément à l'autre serait traversé par des courans exactement semblables : mais cette uniformité théorique ne peut exister dans nos expériences, nous sommes forcés de rompre cette uniformité de construction et d'effet pour y interposer nos appareils. L'élément cuivre ainsi séparé dans sa moitié pour y recevoir ces derniers, n'offre plus au premier élément zinc qu'il entoure une conductibilité égale aux autres élémens cuivre. La neutralisation de deux élémens ainsi séparés se fera par

les deux routes ouvertes à des conditions différentes, l'appareil interposé et la pile elle-même en raison de leur conductibilité. La pile ayant toutes ses électricités intérieures neutralisées, n'ayant de libres que celles des deux élémens extrêmes, elle en devient alors conducteur d'autant plus médiocre qu'elle contiendra plus de couples intermédiaires, qui ne sont pour ces électricités que des alternatives placées dans un liquide; alternatives qui augmenteront les chances de passage par l'arc interposé entre les deux portions séparées de l'élément cuivre. M. de la Rive a déjà indiqué cette explication de la pile, mais sans l'appuyer de faits assez directs pour la faire recevoir comme elle le mérite.

Maintenant quel est cet état particulier qu'on nomme *intensité?* Le courant *intense* a-t-il des qualités spéciales? La cause qui le produit est-elle différente de celle d'un courant faible? La réponse est maintenant facile. J'avais d'abord pensé qu'il en était ainsi d'après quelques résultats encore un peu obscurs, et j'avais comparé l'intensité électrique à l'*intensité lumineuse*, pensant que l'onde électrique avait plus d'amplitude dans cet état d'énergie. C'est alors que peu satisfait d'une induction *à priori*, j'ai voulu éclaircir la question par des faits, et laisser le moins possible aux erreurs du raisonnement. C'est dans cette vue que j'ai fait une suite d'expériences avec des élémens simples ou en piles plus ou moins nombreuses dans les trois ordres de production, action chimique, action calorifique et induction magnétique et dynamique, et que j'ai reconnu que toutes les fois que des quantités égales et mesurées, quelle qu'en soit l'intensité, traversaient les corps, les résultats étaient

exactement les mêmes, soit comme influence magnétique, calorifique ou chimique : ainsi lorsqu'une quantité mesurée par une déviation de 20° traversait un corps quelconque, l'effet était le même, soit que cette quantité provienne d'un seul élément ou de cinquante.

D'après ces résultats d'expérience, j'abandonnai l'idée d'une qualité particulière formant l'*intensité*; elle ne fut plus pour moi que l'effet de l'obstacle à l'équilibration en retour par les alternatives interposées en pile, équilibration qui se faisait plus librement par le complément du circuit que par celui de la pile.

D'après ce qui précède, le mot *intensité* appliqué à l'électricité en mouvement, est une mauvaise expression, puisqu'elle suppose dans cette électricité une modification qui n'existe pas, qui n'existe que dans l'appareil en s'opposant au rétablissement d'équilibre par sa rétrogradation. En conservant ce mot, tout impropre qu'il est, l'*intensité dynamique* n'indiquera plus de modification électrique, mais une disposition particulière de l'électromoteur. On comprendra facilement alors l'énorme différence qu'il doit y avoir entre les piles hydro-électriques ou celles d'induction pour produire cet état dénommé *intensité dynamique*; les premières composées d'alternatives liquides et métalliques, les dernières étant toutes métalliques doivent inévitablement offrir des obstacles à des degrés fort différens.

Expérimenter avec l'électricité, c'est interposer dans le circuit des corps de diverses natures, présentant des résistances inégales que l'on vainc en variant le nombre des couples de la pile, si l'on tient à l'égalité du courant. C'est là que réside la cause d'erreur; on s'occupe

Note sur la Propagation du Courant Electrique à travers les Liquides et les Lames Métalliques;

PAR M. CHARLES MATTEUCCI.

I. Dans un dernier mémoire, que M. Arago m'a fait l'honneur de communiquer à l'Académie royale des sciences, j'ai déduit d'une série d'expériences qui s'y trouvent exposées, la conclusion suivante: « Ce n'est « pas dans tous les cas que le courant électrique qui tra- « verse une lame métallique est diminué d'une quan- « tité d'autant moindre que son intensité est plus « grande. » En poursuivant ces recherches je suis parvenu à mieux déterminer ce résultat eu égard aux circonstances principales qui exercent une certaine influence sur l'intensité du courant d'une pile. La note qu'on va lire est détachée d'un travail plus étendu sur la propagation du courant électrique dans les liquides, travail que je fais tous mes efforts pour compléter le mieux possible. La pile dont j'ai fait usage était une pile à colonnes dont les disques soudés ensemble avaient $0^m,06$ de diamètre. Le canal rectangulaire dans lequel le courant était transmis, était de bois vernissé et de $0^m,02$ de côté. Le courant débouchait dans le liquide par deux fils de platine d'un millimètre de diamètre plongés d'une quantité constante de longueur, qui était un centimètre. La lame de platine à travers laquelle le courant était

transmis avait les mêmes dimensions du canal, et se trouvait constamment à la moitié de la couche liquide parcourue par le courant. Je commencerai d'abord par exposer les résultats obtenus en étudiant l'influence du nombre des couples de la pile sur l'intensité du courant transmis, soit par un milieu tout liquide, soit par le même milieu séparé à la moitié par une lame de platine. La longueur du canal liquide était $0^m,44$ dans l'expérience que je vais rapporter : le liquide de la pile était de l'eau légèrement salée, et celui du canal de l'eau de puits simplement. Voilà le tableau :

	Nombre des couples.	Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
I.	1	0^0	0^0
	2	2^0	1^0
	3	3^0	2^0
	4	4^0	3^0
	5	5^0	4^0
	10	12^0	10^0
	15	22^0	18^0
	23	34^0	26^0
	30	42^0	32^0

En faisant l'eau du même canal légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique, les déviations sont les suivantes :

	Nombre des couples.	Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
II.	1	0°	0°
	2	4°	2°
	3	7°	4°
	4	18°	8°
	5	42°	14°
	6	64°	32°
	7	90°	48°
	8	90° exc.	68°

Si au lieu de 0m,44 la longueur du canal devient 0m,95, le résultat varie de la manière suivante en laissant le liquide du second tableau :

	Nombre des couples.	Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
III.	2	à peine visible,	0°
	3	2° exc.	1°
	4	8° exc.	6°
	5	19°	14°
	6	30°	20°
	7	38°	26°
	8	42°	34°

Je dois encore exposer les résultats obtenus en étudiant le même courant, dû à un nombre constant de couples en lui faisant parcourir des longueurs différentes de

liquide. La pile était de douze couples, et le liquide du canal était de l'eau de puits.

	Longueur de la couche liquide.	Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
IV.	0m,90	9°	7°
	0m,45	13°	10°
	0m,22	21°	14°

Après un certain temps d'action la même pile m'a donné :

	Longueur de la couche liquide.	Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
V.	0m,90	5°	4°
	0m,45	8°	6°
	0m,22	16°	11°
	0m,11	24°	15°

Enfin je donnerai encore deux derniers tableaux dans lesquels les rapports entre les nombres des couples et la longueur de la couche liquide se trouvent mieux déterminés. Le liquide du canal est de l'eau de puits ;

Nombre des couples.		Longueur de la couche liquide.	Déviation dans le liquide.	Déviation dans le même liquide et à travers la lame.
VI.	8	$0^m,22$	12^0	8^0
	9	$0^m,22$	14^0	10^0
	10	$0^m,22$	15^0	10^0 exc.
	8	$0^m,11$	18^0	12^0
	10	$0^m,11$	28^0	20^0
VII.	12	$0^m,44$	12^0	10^0
	14	$0^m,44$	15^0	13^0
	16	$0^m,44$	18^0	16^0
	26	$0^m,44$	28^0	26^0

En comparant tous les résultats contenus dans ces tableaux on parvient aisément aux conclusions suivantes :

1° La perte qu'un courant éprouve en traversant une lame métallique interposée dans un canal liquide qu'il parcourt, diminue proportionnellement à l'accroissement de son intensité, lorsque cet accroissement se fait par un plus grand nombre de couples.

2° La transmissibilité d'un courant s'accroît très rapidement proportionnellement au nombre des couples.

3° Lorsqu'on accroît l'intensité du courant, ou en donnant au liquide une plus grande conductibilité, ou en diminuant la longueur de la couche liquide, on trouve que pour un même courant dû à un même nombre de couples, la perte qu'il fait dans son passage à travers un liquide et une lame métallique s'accroît proportionnellement à son intensité, dans le cas où cet accroissement

d'intensité s'obtient, ou par une plus grande conductibilité du liquide, ou par une moindre longueur de la couche du premier liquide. C'est ainsi que dans le premier tableau un courant de 40° dû à trente couples est réduit à 32, dans son passage à travers la lame; tandis qu'on voit dans le second qu'un courant de 42° dû à 5 couples et transmis par un liquide bon conducteur est réduit à 14, par le même passage à travers la lame. De même on voit dans les quatrième et cinquième tableaux que lorsque l'intensité du courant est due à la moindre longueur de la couche liquide traversée, la perte éprouvée par son passage à travers une lame cesse de diminuer proportionnellement à l'accroissement de son intensité. Les sixième et septième tableaux conduisent très clairement à cette dernière conséquence, et font bien voir la différence qu'il y a dans la transmissibilité du courant par un liquide et une lame suivant que son intensité s'accroît, ou par un plus grand nombre de couples de la pile, ou bien par la meilleure conductibilité du liquide, et la moindre longueur de la couche liquide parcourue. J'ai encore comparé deux piles tout-à-fait identiques, mais chargées, l'une avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, l'autre d'eau acidulée par un mélange d'acide nitrique et sulfurique. L'intensité du courant transmis soit par une couche toute liquide, soit par la même couche ayant une lame de platine interposée, se trouve bien moindre pour la seconde pile que pour la première. Un tel résultat confirmerait encore le rapport déjà établi entre la tension de la pile et la propagation du courant dans le liquide et à travers les lames. Je dis que cela confirmerait ce rapport, puisqu'on sait par d'anciennes expériences et même par d'autres

publiées dernièrement par M. Nobili, que l'acide nitrique tend à affaiblir la tension électrique développée entre l'eau et le zinc. Du reste c'est un point encore très difficile pour la science des courans électriques, celui de la liaison entre la *quantité* et l'*intensité* du courant électrique. C'est ainsi qu'en appelant intensité du courant la puissance *électrolytique*, comme l'a très bien désignée le célèbre Faraday, celle qui est due à l'intensité de l'action chimique développant le courant, il reste encore un autre élément à étudier, celui que j'ai appelé la *vitesse* du courant. En effet l'action magnétique d'un courant qui parcourt un liquide n'est pas égale, soit qu'il y soit transmis par des lames de platine, soit par des fils du même métal. Pourtant dans les deux cas la même quantité d'électricité est *définitivement* développée et transmise, et l'est par une même intensité originale.

II. J'exposerai encore un fait que j'ai étudié dernièrement à la suite des expériences déjà citées sur la propagation du courant dans les liquides. Nous savons bien que l'intensité du courant électrique est diminuée lorsqu'il doit parcourir une couche liquide plus ou moins longue mais nous ignorons l'influence déterminée du reste du liquide dans lequel les *électrodes* sont plongés. Les expériences que j'ai rapportées montrent bien que cette influence n'est pas à négliger. Les deux électrodes qui son les deux fils de platine déjà décrits se trouvent fixés à un distance constante et liés solidement au tube de verre. L même courant était transmis dans le même bassin for large. Le bassin était circulaire et de $0^m,24$ de diamètre la pile était de six couples, et le liquide était de l'eau d puits. Voilà les résultats obtenus :

Courant dans le bassin.			Courant dans le canal, longueur 0m,24.			Courant dans le canal derrière les électrodes.		
18°	16° exc.	17°	8°	8°	8°	8° exc.	id.	id.

On s'aperçoit déjà par ces trois expériences de l'influence exercée par la masse liquide à travers laquelle passe un même courant. J'ai diminué la distance entre les deux électrodes en la réduisant à 0m,045, et j'ai obtenu dans le bassin 18, et 16 dans le canal. Cette différence de transmissibilité entre une grande masse liquide et un canal étroit, mais également long, décroît proportionnellement au décroissement de sa longueur. On voit encore que le liquide placé derrière les électrodes est presque sans influence. J'ai encore comparé cette différence en employant pour électrodes, dans un cas les fils de platine déjà décrits, et dans un autre, deux lames de platine larges de 0m,005, et découvertes sur 0m,02 de hauteur. La distance entre les électrodes était de 0m,05, et la pile de six couples. Le canal avait 0m,05 de longueur, et le bassin circulaire avait 0m,22 de diamètre; le liquide était de l'eau de puits; voilà les résultats :

Dans le bassin avec les lames	38°	38°	40°
Dans le canal avec les lames	34°	34°	34° exc.
Avec les fils dans le bassin	24° exc.		25°
Avec les fils dans le canal	20°		22°

En redoublant le nombre des couples, on a dans le bassin et avec les lames 76°, et dans le canal 70°. En prolongeant la distance des électrodes à 0m,16, j'obtiens dans le bassin 72° 72° 72°, et dans le canal 42° 42° 42°.

Voilà la plus grande différence de transmissibilité que j'ai observée : elle dépend donc principalement de la longueur de la couche liquide que le courant doit parcourir et s'accroît, quoique faiblement, avec le nombre de couples qui composent la pile. Enfin j'ai employé un liquide acidulé avec de l'acide sulfurique pour conduire le courant. Voilà les résultats obtenus avec deux piles, l'une de quatre couples et l'autre de huit, en tenant les électrodes à $0^{m},16$ de distance entre eux.

Pile de 4 couples.		Pile de 8 couples.	
Dans le bassin.	Dans le canal.	Dans le bassin.	Dans le canal.
32° 32°	30° 30° exc.	86° 82°	72° 68°

On voit donc que la conductibilité plus grande du liquide affaiblit la différence de transmissibilité entre le même liquide contenu, ou dans un grand bassin, ou dans un canal étroit : la tension de la pile ne cesse pourtant d'accroître cette différence.

Il y aurait encore à examiner l'influence exercée sur ce phénomène par la masse liquide qui est à côté ou au dessous des électrodes. Je suis par là bien loin d'avoir étudié complétement ce phénomène, mais autant que je pourrai, je ne cesserai de le poursuivre. Toutefois, on voit clairement par les seules expériences rapportées que le courant électrique en se propageant dans le liquide subit une diffusion d'autant plus grande que la longueur de la couche liquide à parcourir est plus étendue, que la tension de la pile est plus grande et que la conductibilité du liquide est moindre.

Florence, 1er février 1836.

Sur la Nature de l'Indigo et sur la véritable Composition de quelques Produits auxquels il donne naissance ;

Par M. J. Dumas.

Il y a quinze ans, j'ai essayé pour la première fois l'analyse de l'indigo. Je l'ai reprise dans une occasion plus récente, il y a cinq années environ, en m'aidant de quelques méthodes nouvelles et plus sûres que celles dont je m'étais servi précédemment. Ces recherches ne m'avaient pas satisfait, et il me tardait de trouver le loisir nécessaire pour reprendre ce travail avec toute l'assiduité qu'il exige.

Après six mois de recherches que j'ai multipliées, que j'ai variées autant que je l'ai pu, je viens en présenter à l'Académie un résumé succinct.

La matière colorante bleue de l'indigo est formée de carbone, d'oxigène, d'azote et d'hydrogène, dans des proportions que j'ai établies déjà, comme étant représentées par les nombres suivans :

Carbone.........	73,0
Hydrogène.......	4,0
Azote...........	10,8
Oxigène.........	12,2
	100,0

De nouvelles analyses m'ayant prouvé que ces rapports

étaient exacts, j'ai cherché à fixer, par quelque procédé certain, la valeur de l'équivalent chimique de l'indigo, afin d'avoir une base qui permît de traduire ces nombres en formule.

On sait que l'indigo se dissout dans l'acide sulfurique; que la dissolution ainsi obtenue forme avec les bases minérales des sels bleus, et quoique M. Berzélius ait regardé ces sels comme étant des laques, que M. Mitscherlich y ait considéré l'indigo comme jouant le rôle d'eau de cristallisation, il était permis de s'en former une autre idée.

J'étais convaincu depuis long-temps que je trouverais en ces sortes de sels des composés analogues à ceux que l'on obtient en traitant l'acide sulfurique par l'alcool et les bases; j'étais convaincu, en un mot, que je trouverais dans l'indigo une matière analogue à l'alcool, à l'esprit de bois, et à tant d'autres corps actuellement rangés dans ce groupe.

Pour s'en assurer, il fallait une analyse exacte de quelque sel bleu produit par l'indigo. Mais comment obtenir un sel de cette nature à un état de pureté suffisant pour oser se confier à son analyse? Cette difficulté m'a long-temps arrêté, mais j'espère néanmoins l'avoir levée. J'ai fait plus de trente analyses sur des produits tous préparés séparément, et j'ai obtenu des résultats suffisamment constans, pour avoir le droit de dire que l'indigo se comporte comme l'alcool, en ce sens qu'un atome d'indigo se combine avec deux atomes d'acide sulfurique, et produit ainsi l'acide bleu, connu sous le nom de bleu de Saxe, et que j'appelle *acide sulfindylique*.

L'acide sulfindylique forme avec la potasse un sel so-

luble dans l'eau cristallisable en paillettes fines et soyeuses, d'un bleu très foncé.

Il produit avec la baryte un sel peu soluble à froid, plus soluble à chaud, et qui se sépare de ses dissolutions chaudes en gros flocons pendant leur refroidissement.

De l'analyse de ces deux sels, il résulte incontestablement que la formule de l'indigo doit être représentée par

$$C^{32}\ H^{10}\ Az^{2}\ O^{2},$$

et l'on remarquera, avec intérêt sans doute, que l'on trouve dans cette formule les deux atomes d'oxigène qui se sont rencontrés jusqu'ici dans tous les alcools connus.

L'acide sulfindylique renferme

$$C^{32}\ H^{10}\ Az^{2}\ O,\ 2\ S\ O^{3}.$$

Enfin le sulfindylate de baryte et celui de potasse sont formés de

$$C^{32}\ H^{10}\ Az^{3}\ O^{2},\ S\ O^{3} + K\ \ O,\ S\ O^{3}$$
$$C\ \ H^{32}\ Az^{2}\ O^{2},\ S\ O^{3} + Ba\ O,\ S\ O^{3}.$$

On me demandera, sans doute, si l'indigo entre en nature dans les composés ou bien s'il perd un atome d'eau comme l'alcool en pareille circonstance?

Mes analyses laissent ce point dans le doute. Celle du sel de potasse s'accorde très bien avec la supposition que l'indigo perdrait un atome d'eau. Celle du sel de baryte confirmerait l'opinion contraire.

Cette incertitude, qui tient à la difficulté d'obtenir ces sels dans un état de pureté parfait et point à l'analyse même, quoiqu'il s'agisse d'apprécier des différences qui

s'élèvent à peine à 7 ou 8 millièmes ; cette incertitude disparaîtra, j'en suis convaincu, devant de nouveaux efforts, et je suis bien résolu à les tenter.

Mais le poids atomique de l'indigo n'en demeure pas moins fixé, et le rôle qu'il joue dans les composés bleus n'en est pas moins établi d'une manière définitive.

Lorsqu'on traite l'indigo par l'acide sulfurique, il se produit souvent une matière pourpre, fort difficile à séparer de la matière bleue et dont la présence a dû, plus d'une fois, compliquer et embarrasser mes premiers résultats. Mieux éclairé sur sa nature, je saurai dorénavant me garantir de son influence.

Ce produit pourpre est aussi une combinaison d'indigo avec l'acide sulfurique, mais l'indigo y entre modifié de telle manière que deux atomes d'indigo n'en font qu'un. Ainsi ce nouvel acide, cet acide pourpre que j'appelle acide *sulfo-purpurique*, possède la composition suivante :

$$C^{64} H^{20} Az^4 O^4 + 2 S O^3.$$

Il forme avec la potasse un sel pourpre, soluble dans l'eau pure et renfermant

$$C^{64} H^{20} Az^4 O^4, S O^3 + K O S O^3.$$

Bien entendu que mes analyses, à l'égard de ce sel comme à l'égard du sel bleu, laissent à décider s'il renferme le double atome d'indigo sans altération, ou bien si celui-ci en entrant dans le sel perd un atome d'eau. Je discuterai ce point dans une autre occasion avec toute l'attention dont je suis capable.

L'indigo paraissant analogue à l'alcool, il y a lieu de chercher à isoler son éther et son radical. J'ai fait jus-

qu'ici peu d'essais dans cette direction, mais je me propose de le soumettre à toutes les épreuves que l'analogie pourra me suggérer.

La nature de l'indigo bleu étant bien arrêtée, j'ai voulu me rendre compte de celle du produit qui se forme quand on met l'indigo en contact avec les alcalis et les corps réductifs. C'est ce qu'on nomme l'indigo blanc, car en effet l'indigo s'est décoloré sous cette influence.

D'après la nature de la réaction qui donne naissance à l'indigo blanc, il était facile de se convaincre que pour passer de l'état bleu à l'état blanc, l'indigo devait perdre de l'oxigène ou gagner de l'hydrogène. Mais laquelle de ces deux altérations fallait-il regarder comme l'expression ? On a fait sur ce point bien des suppositions, on a même fait quelques expériences indirectes et en général tellement calculées, il faut le dire, que même en les supposant exactes, elles n'auraient pas résolu la question. L'expérience de M. Liebig, la dernière dont l'indigo blanc ait été l'objet, ne pouvait, en aucune manière, démontrer si ce produit se forme par désoxidation ou par hydrogénation, et l'auteur a eu tort de se croire en droit d'en conclure que l'indigo se produit par désoxidation, car son expérience pouvait tout aussi bien s'expliquer dans l'hypothèse inverse.

Du reste, ces questions se résolvent cent fois mieux en les abordant de front par l'analyse directe, qu'à l'aide de ces moyens détournés et susceptibles d'interprétations diverses.

Or l'analyse directe de l'indigo blanc m'a fait voir que ce corps est formé de

$$C^{32} H^{12} Az^2 O^2,$$

c'est-à-dire qu'il peut se présenter par

$$C^{32} H^{10} Az^2 O^2 + H^2,$$

ce qui en fait un hydrure d'indigo, de l'indigo hydrogéné.

J'ajoute qu'on ne peut s'empêcher d'être frappé d'une analogie manifeste qui rattache cette formule à celle de l'hydrure de benzoïle. Je me suis mis en mesure de vérifier si cette analogie est vraiment fondée.

Le nouveau rôle que j'attribue à l'indigo se conciliait mal avec l'opinion qu'on s'est faite de la nature de l'acide si bien étudié par M. Chevreul, et qu'on appelle *acide indigotique*. Je me permets de changer ce nom, car je ferai voir dans l'instant que cet acide, dérivé quoique de l'indigo, n'a plus le même radical ; je l'appellerai donc *acide anilique*.

J'ai publié il y a quelques années une analyse de l'acide anilique ; cette analyse est parfaitement exacte ; elle s'accorde entièrement avec mes nouvelles expériences.

Mais quand j'ai voulu, il y a quelques années, calculer le poids atomique de cet acide, j'ai eu le tort d'accorder plus de confiance aux analyses de ses sels faites en Allemagne, qu'aux miennes propres, et j'ai été conduit à adopter un poids atomique inexact, et par suite une formule incorrecte.

Mes analyses de l'acide anilique se présentent par

$$C^{28} H^{8} Az^2 O^9,$$

C'est un acide anhydre, qui, en se combinant avec l'oxide d'argent, forme un sel composé de

$$C^{28}\,H^{8}\,Az^{2}\,O^{9},\,Ag\,O,$$

et qui, en s'unissant à l'ammoniaque, produit un sel soluble, cristallisable et renfermant

$$C^{28}\,H^{8}\,Az^{2}\,O^{9},\,Az^{2}\,H^{6},\,H^{2}\,O.$$

Ainsi, en passant à l'état d'acide anilique, l'indigo perd 4 atomes de carbone et 2 atomes d'hydrogène.

L'acide anilique n'est pas le dernier produit de l'action de l'acide azotique sur l'indigo. On sait qu'en continuant la réaction, on obtient un produit connu autrefois sous le nom d'*amer de Welter :* c'est un acide qu'avec M. Thénard, je désignerai sous le nom d'*acide picrique*.

J'ai publié une analyse de l'acide picrique, et quoiqu'elle ne fût pas d'accord avec les analyses antérieures, quoiqu'elle ne le soit pas avec des analyses postérieures, les nombres que j'ai donnés sont l'expression de la vérité.

Mais ici encore, pour avoir écarté mes propres analyses des sels que forme cet acide, et pour avoir donné la préférence à celles qui ont été publiées par M. Liebig, j'ai été induit en erreur sur la véritable formule de cet acide.

L'acide picrique anhydre renferme, selon mes expériences :

$$C^{24}\,H^{4}\,Az^{6}\,O^{15};$$

Le picrate d'argent contient

$$C^{24}\,H^{4}\,Az^{6}\,O^{15},\,Ag\,O;$$

Le picrate d'ammoniaque est formé de

$$C^{24}\,H^{4}\,Az^{6}\,O^{13},\ Az^{2}\,H^{6},\ H^{2}\,O.$$

J'ai confirmé ces résultats par l'analyse du picrate de potasse.

Ainsi, l'acide anilique, en passant à l'état d'acide picrique, perd encore 4 atomes de carbone et 4 atomes d'hydrogène.

Je demeure convaincu qu'il entre dans la constitution de l'acide picrique un oxide d'azote ; mais je ne veux rien dire à ce sujet qui ne soit appuyé par des expériences décisives, et je veux me renfermer dans la simple exposition de faits que je sois en mesure de regarder comme certains.

Tel est le caractère de ceux que j'ose présenter à l'Académie.

J'ose espérer, qu'oubliant ce que ce travail a d'incomplet, et faisant la part des difficultés qu'il présentait, l'Académie voudra bien en accepter les prémices, comme un témoignage de la profonde gratitude dont je me sens pénétré pour les marques de bienveillance dont elle m' honoré dans la séance dernière.

Note sur la Solubilité en général, et en particulier sur celle des Sels;

PAR J. PERSOZ.

La propriété que possèdent certains sels de pouvoir se dissoudre dans l'eau, d'autres d'y être insolubles; les phénomènes de solubilité que d'autres sels encore nous présentent selon qu'ils sont soumis à des influences diverses, constituent certainement un des phénomènes les plus importans et les plus curieux de la chimie. Cependant malgré que des travaux du plus haut intérêt aient déjà été publiés sur cette partie de la chimie, on n'a pas encore essayé d'en donner une explication.

Partant de considérations particulières sur l'état moléculaire des corps, soit libres, soit en combinaison, j'ai été amené à envisager la solubilité des corps dans un véhicule quelconque, comme une véritable combinaison; conséquemment j'ai dû considérer comme telle l'action que l'eau exerce sur les sels : aussi, par l'application du principe, ai-je été conduit à publier la proposition suivante, qui se trouve *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXI, p. 49 : « Le maximum de solubilité d'un sel quelconque correspond à une formule moléculaire, laquelle peut être déduite de la formule moléculaire de ses composans. »

La vérité de cette proposition ou du principe duquel elle découle vient d'être confirmée par les belles et inté-

ressantes expériences de M. Graham, sur les combinaisons des sels doubles, qu'il a bien voulu me communiquer pendant le court séjour qu'il a fait auprès de moi. Des occupations ne m'ayant pas permis d'achever mes recherches sur l'état moléculaire des corps, je suis forcé de différer la publication de mon travail sur la solubilité, qui est étroitement lié au premier; néanmoins je tiens à faire voir aujourd'hui tout le parti que l'on peut tirer de l'application du principe de la solubilité des corps, en résumant brièvement les faits qu'il embrasse.

Il entraîne comme conséquence l'insolubilité d'un sel, toutes les fois que la combinaison ne pourra s'opérer : la solubilité, au contraire, devra être déterminée, soit parce que le sel aura une tendance à jouer le rôle de base, soit au contraire qu'il fasse fonction d'acide par rapport à un autre, l'eau jouant à volonté le rôle de base et d'acide.

Examinons l'état de la plupart des sels solubles dans l'eau, et nous verrons que d'après ce principe ils peuvent se diviser en deux classes :

1° Les sels solubles formés par les bases très puissantes (potasse, soude), dans lesquels la tendance alcaline prédomine;

2° Les sels formés par des bases moins fortes et des acides puissans, dans lesquels la tendance acide prédomine (sulfate cuivrique, aluminique, etc.).

En effet la plupart des sels doubles sont formés par un sel de la première classe faisant fonction de base, et un sel de la deuxième classe faisant fonction d'acide. L'eau pouvant jouer à volonté le rôle d'acide avec les bases puissantes, et le rôle de base avec les acides puissans,

on conçoit facilement que les sels alcalins et les sels acides doivent avoir une tendance à se dissoudre ou à se combiner à l'eau.

D'après cela les sels insolubles seront ceux dans lesquels l'alcali est exactement saturé par l'acide, et dont la combinaison n'aura ni réaction alcaline, ni réaction acide (1), ou, pour préciser davantage, *ceux dont la valeur moléculaire de l'acide et de la base se compenseront réciproquement.*

Suivant cette manière d'envisager les sels, il est évident que si à un sel qui a une tendance alcaline, on ajoute un excès d'acide, cette tendance alcaline devra diminuer et le sel être moins soluble. L'expérience vient ici confirmer la théorie, car nous voyons :

1° Le nitrate barytique, le nitrate argentique, plus solubles que les nitrates acides correspondans. Les belles expériences de Wollaston sur l'insolubilité toujours croissante des oxalate, bioxalate, quadroxalate potassiques trouvent ici leur explication; comme aussi on se rend compte de la cause qui fait que le carbonate potassique est plus soluble que le bicarbonate et qu'il en est encore de même du chromate potassique par rapport au bichromate de la même base.

2° Si à un sel soluble ayant une réaction acide on ajoute un excès de base, ce sel devra devenir moins soluble : et en effet ne remarquons-nous pas que la plupart des sous-sels ou des sels basiques sont peu solubles ou

(1) Il est entendu qu'on ne considère pas ici l'état du sel d'après l'action qu'il exerce sur les couleurs végétales.

même insolubles (sous-nitrate, sous-sulfate de cuivre, de mercure, de fer, etc.)?

3° Enfin la combinaison d'un sel à tendance alcaline avec un sel à tendance acide, sera plus ou moins soluble, selon la différence résultant de la comparaison numérique des molécules.

Jusqu'ici l'expérience a confirmé entièrement la théorie, mais allons encore plus loin et voyons quelle devra être l'action des alcalis et des acides sur les sels dans lesquels les valeurs numériques se compensent.

1° *Action des acides.* — Si à un sel insoluble on ajoute un acide, l'état du sel changera nécessairement; de neutre qu'il était, sa tendance deviendra acide, et par conséquent il devra devenir soluble dans l'eau.

Les exemples à l'appui de cette assertion ne sont pas difficiles à trouver, car nous voyons tous les arséniates, tous les phosphates, en général la plupart des sels insolubles, devenir solubles par un excès d'acide; c'est pourquoi aussi les carbonates des bases faibles qui sont insolubles dans l'eau, s'y dissolvent à la faveur de l'acide carbonique.

2° *Action des bases.* — Elle doit être analogue à celle des acides, mais en sens inverse, c'est-à-dire que le sel devra devenir soluble en raison de son alcalinité.

Ici les exemples ne sont pas si nombreux, à cause du petit nombre de sels insolubles dans lesquels les alcalis puissans jouent le rôle de base. Mais cependant nous voyons les silicates de potasse et de soude, qui à l'état neutre sont insolubles, devenir solubles par un excès de base, conformément à la théorie.

Il y a enfin encore à considérer le cas dans lequel un oxide insoluble est dissous à la faveur d'un autre oxide soluble. Par exemple, les oxides cuivrique, cobaltique, zincique sont dissous par l'oxide ammonique; les oxides chromique, aluminique par la potasse, et l'oxide plombique par la chaux et la baryte, etc. La théorie précédente nous donne encore une explication facile de ce phénomène. En effet l'oxide insoluble entrant en combinaison avec des bases puissantes, il en résulte un composé à réactions fortement alcalines (car leurs valeurs numériques en s'ajoutant continuent à s'exercer dans le sens basique), et qui par conséquent doit se dissoudre dans l'eau, tandis qu'avant la combinaison, l'oxide insoluble étant seul, sa réaction alcaline ou acide n'était pas assez puissante pour déterminer sa combinaison, c'est-à-dire, sa solubilité dans l'eau.

On voit donc qu'on peut expliquer la solubilité ou l'insolubilité des sels, en considérant leur solubilité dans l'eau, comme une combinaison avec ce véhicule. Mais c'est surtout en envisageant la question sous son point de vue le plus large, qu'on est à même d'en apprécier toute l'importance, car l'on en voit bientôt découler le principe suivant : « Une combinaison d'un certain ordre pourra se comporter différemment par rapport à un autre corps, à mesure que cette combinaison se compliquera, ou qu'elle deviendra d'un ordre plus élevé, parce que l'état moléculaire de cette combinaison venant à changer, les réactions ne peuvent plus être les mêmes; il y a plus, elles pourront même s'exercer en sens contraire de celui où elles s'exerçaient d'abord. »

Nous comprendrons maintenant l'action si curieuse

de l'acide tartrique et d'autres matières organiques, sur les dissolutions de zinc, de fer, etc., qui semblent, par leur présence être soustraites aux réactions les plus nettes et les mieux déterminées de la chimie minérale, en n'y voyant que la formation de sels doubles, qui se comportent par rapport à l'eau, d'une manière toute différente de celle qui est propre à chacun des élémens qui les composent. Le tartrate de fer est insoluble, le tartrate double de potasse et de fer est soluble. Ainsi à moins de phénomènes d'altération, la potasse, la soude seront sans action sur ces composés doubles, puisque ces bases appartiennent à un ordre de combinaisons inférieures. Peut-être pourrait-on objecter que, quelle que soit la complexité de la combinaison l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins conservent toujours leur action. Mais cette objection même devient une preuve de la vérité de notre proposition, car dans l'action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures, il y a altération profonde de la combinaison, et le corps sur lequel s'étend leur action est toujours ramené à l'état de composé binaire du premier ordre, c'est-à-dire, à l'état de sulfure simple.

C'est encore d'après ce même principe que souvent un sel se dissout en plus grande quantité, à la faveur d'un autre, parce qu'il s'y combine, et c'est pourquoi une dissolution saturée d'un sel peut dissoudre des quantités considérables d'un autre sel, et cela encore parce qu'il y a combinaison. Le raffinage du nitre en offre le meilleur exemple. Nous voyons aussi les sulfates calcique, zincique, cuivrique, qui sont par eux-mêmes à l'état anhydre insolubles, acquérir la propriété de pouvoir se dissoudre dans l'eau, après s'être combinés

avec leur eau saline, c'est-à-dire, cette partie de leur eau de cristallisation qui joue le rôle de sel, combinaison qui est tout-à-fait analogue aux sels doubles.

Il résulte de tous ces exemples, dont on pourrait facilement augmenter le nombre, que les réactions d'un corps, non seulement sur l'eau, mais aussi sur tous les autres liquides qui n'altèrent pas sa constitution intime, se changent et se modifient à mesure que les corps entrent dans des combinaisons plus compliquées et d'un ordre plus élevé.

Parmi les causes qui modifient surtout les combinaisons et par conséquent les solutions des sels dans l'eau, il faut compter l'action de la chaleur. Dans la plupart des cas l'élévation de température détermine aussi une solubilité plus grande dans l'eau, par exemple, le nitre, l'alun, etc.; tandis que dans quelques autres cas la solubilité n'est pas changée, ou même peut diminuer. A mesure que la température s'élève ou s'abaisse, la constitution moléculaire se trouve changée, et, en vertu de ce changement, le sel pourra se combiner avec une plus ou moins grande proportion d'eau, dont la quantité peut varier d'après sa nature.

Supposé le cas où le calorique favorise la combinaison; si la chaleur vient à diminuer, le sel se séparera libre ou combiné à l'eau, et cela en quantité proportionnelle à son pouvoir de combinaison, qui est en rapport avec la température. Mais la chaleur, pouvant favoriser ou détruire une combinaison, on comprend aussi qu'à un certain degré la dissolution s'opère, et qu'à une température plus élevée, la combinaison se détruise et le sel se dépose.

On voit d'après cela que l'action de la chaleur sur les combinaisons des sels avec l'eau ne diffère en rien de celle qu'elle exerce sur les autres combinaisons. En effet, nous voyons l'argent, capable de s'oxider à une haute température, abandonner son oxigène à une température moins élevée; et nous voyons aussi le sulfure d'antimoine dissoudre à une température élevée de l'antimoine, qui se sépare et se cristallise par le refroidissement. Enfin la réaction qui nous produit le kermès ne nous offre-t-elle pas aussi l'exemple frappant d'une combinaison qui ne peut exister qu'à + 100°, et qui se décompose à une chaleur inférieure? Voilà autant de phénomènes absolument semblables à ceux que nous présentent les sels en combinaison avec l'eau.

Nous avons dit plus haut que les corps composés, sans changer de composition, peuvent changer de constitution moléculaire, et l'expérience nous montre encore que les mêmes corps acquièrent, sans changer de composition, des propriétés toutes particulières, et quelquefois même opposées à celles qu'ils possédaient auparavant. C'est à cet arrangement différent des molécules, qu'il faut attribuer l'aspect divers que présentent les corps selon les modes de préparation. Nous voyons, par exemple, certains oxides métalliqnes, l'oxide chromique, l'oxide aluminique, la silice, corps qui se dissolvent facilement dans les acides ou les alcalis, devenir tout-à-fait inattaquables par ces mêmes agens, après avoir été soumis à une forte chaleur; et ce n'est qu'après qu'ils ont été exposés à l'action de l'eau ou d'acides puissans, qui déterminent la formation des composés acides ou basiques, qu'ils sont capables (après avoir éprouvé une double dé-

composition qui leur présente l'eau à l'état naissant) de se dissoudre ensuite avec facilité, soit dans les acides, soit dans les alcalis.

Pour terminer cette note et mieux faire sentir la portée du principe de la solubilité des corps, je demanderai quels sont les chlorures qui se dissolvent dans l'alcool? Et l'expérience me prouvera que ce sont précisément ceux qui s'y combinent. Quels sont les sulfates solubles dans l'acide sulfurique? Et je verrai que ce sont ceux qui peuvent jouer le rôle de base et former un nouveau composé. Conséquemment le sulfate d'argent, comme base, devra se dissoudre dans l'acide sulfurique, tandis que le sulfate cuivrique, comme acide, y sera insoluble.

Maintenant, si je cherche quels sont les chlorures qui sont solubles dans l'eau? Je trouve que ce sont les chloro-bases, l'eau faisant fonction d'acide par rapport à elles; les chlorides, l'eau faisant fonction de base. Quant aux intermédiaires ils ne pourront se dissoudre qu'à la faveur de l'acide hydrochlorique, parce qu'ils formeront des hydrochlorates de chlorures.

Enfin, un dernier fait qui donne plus de poids encore à ceux que j'ai présentés, m'a été communiqué par M. Graham, avec qui je me suis entretenu de mes recherches sur l'état moléculaire des corps: l'acide borique anhydre est insoluble dans l'alcool, il y devient soluble en s'hydratant (1).

---

(1) Voyez aussi, pour le principe de la solubilité, *Annales de Chimie*, vol. 91, pag. 137-138. (Réd.)

Monographie chimico-technique de la Garance; ou Recherches comparatives sur les Matières colorantes de la Garance et les différentes sortes de Garances Alizari, Garances Munjet et Röthe, dans leur manière d'être avec le Coton imprégné de mordant; par le doct. F. F. Runge, (*Verhanlungen des Vereins zur Befœrdering des Gewerbfliesses in Preussen, mars-avril* 1835.)

Une grande partie du mémoire du D. Runge est consacrée à des expériences sur la fixation des matières colorantes de la garance sur les tissus; nous nous bornerons, dans cet extrait, à faire particulièrement connaître les recherches de l'auteur sur les principes colorans qu'il croit avoir distingués dans la garance; il y admet sept matières différentes, parmi lesquelles six forment des combinaisons de couleur particulière, et dont trois sont de véritables matières colorantes.

1° *Pourpre de garance*. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline couleur orange, communique à une étoffe de coton imprégnée de mordant, une couleur *pourpre rouge jaune foncé*, lorsqu'on l'emploie en excès; mais si l'étoffe est en excès, il donne un *rouge haut teint brillant*. La dissolution d'alun bouillante forme, avec le pourpre de garance, une dissolution rouge cerise qui conserve cette couleur par le refroidissement, et ne laisse déposer aucune matière colorante, pourvu que celle-ci

ne soit pas en excès : une dissolution de potasse le dissout avec une couleur rouge cerise superbe ; celle de carbonate de soude donne une liqueur *rouge cerise*, dont la teinte n'est pas altérée par la potasse : l'acide sulfurique le dissout avec *une couleur rouge haut teint*.

2° *Rouge de garance*. Il est à l'état d'une poudre cristalline jaune brun, qui communique à l'étoffe de coton imprégnée de mordant, *une couleur rouge foncé*, lorsqu'il est en excès, et un *rose briqueté*, si c'est l'étoffe. La dissolution bouillante d'alun ne dissout pas le rouge de garance ; s'il y a quelque coloration, elle est due à un mélange de pourpre ou d'orange : la dissolution de potasse le dissout avec *une couleur bleue superbe* ; celle de carbonate de soude forme une liqueur rouge qui bleuit par la potasse : l'acide sulfurique le dissout avec une *couleur rouge de brique*.

3° *Orange de garance*. Il est sous forme d'une poudre cristalline, et communique à l'étoffe de coton imprégnée de mordant, une *couleur orangée brillante*, lorsqu'il est en excès. Si c'est l'étoffe de coton, on obtient la même couleur, seulement plus pâle. La dissolution bouillante d'alun forme avec l'orange de garance une *dissolution jaune orangé* qui ne laisse précipiter que peu de matière colorante par le refroidissement : la dissolution de potasse le dissout avec une *couleur rose foncé* : celle de carbonate de soude forme une liqueur *orangée* ; l'acide sulfurique avec une couleur jaune orangé.

4° *Jaune de garance*. Il se présente sous forme d'une masse jaune gommeuse ; il ne communique à l'étoffe de coton imprégnée de mordant, qu'une couleur nankin :

ce n'est pas une matière colorante proprement dite.

5° *Brun de garance.* Il est sous forme d'une masse sèche brun-noir ; il ne communique point de couleur à l'étoffe de coton imprégnée de mordant, parce qu'il n'est soluble ni dans l'eau ni dans l'alcool.

6° *Acide de la garance.* Il est incolore et n'offre aucun intérêt pour la teinture.

7° *Acide des rubiacées.* C'est également un acide incolore qui, chauffé avec l'acide hydrochlorique, se transforme en une substance qui produit avec cet acide une belle combinaison *bleue :* cette couleur ne peut s'appliquer sur l'étoffe de coton.

M. Runge indique les procédés suivans pour la préparation des matières colorantes :

Pourpre.

On soumet la garance aux opérations suivantes :

1° Lavage avec de l'eau de 11° à 16° R. ; 2° ébullition de la garance lavée avec une forte dissolution d'alun; 3° précipitation par l'acide sulfurique; 4° lavage et décoction du pourpre de la garance précipité par l'eau pure, puis avec de l'eau aiguisée d'acide hydrochlorique; 5° traitement du pourpre par l'alcool à 90 o/o; 6° évaporation de la liqueur alcoolique jusqu'à cristallisation; 7° nouvelle dissolution par l'alcool et nouvelle cristallisation.

Le pourpre, ainsi obtenu, est sous forme d'une poudre légère, cristallisée en majeure partie, d'une belle couleur orange foncée.

Le lavage de la garance moulue est minutieux et accompagné de perte. L'alizari, contu grossièrement, se

lave au contraire avec facilité. Pour obtenir le pourpre, on emploie 15 parties 1/2 d'alizari, 12 d'alun dissous dans 70 d'eau et on précipite avec 3 parties d'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau.

Pour séparer exactement les substances étrangères, on fait bouillir à plusieurs fois le précipité avec beaucoup d'eau et de l'acide hydrochlorique étendu.

Le pourpre, échauffé dans un tube de verre, fond en un liquide visqueux brun foncé, d'où s'élèvent des vapeurs rouges qui se condensent, non sous forme d'aiguilles, mais sous celle d'une couche rouge ; si on élève la température pour chasser la matière hors du tube, il se recouvre toujours d'une couche de charbon. Le produit de la sublimation colore l'étoffe de coton mordancée d'alumine et de fer, comme le ferait le pourpre lui-même. A chaud, cette matière colorante se dissout dans l'eau pure avec une couleur rose foncée ; l'eau froide en dissout à peine : cependant une dissolution faite à chaud ne laisse rien précipiter par refroidissement ; les acides font passer la couleur au rose jaune.

Le pourpre de garance ne se dissout dans l'eau calcaire que lorsqu'une partie a déjà précipité la chaux sous forme d'une laque rouge foncé.

L'*esprit de vin*, l'*alcool* et l'*éther* dissolvent facilement le pourpre de garance avec une couleur jaune orange ; par l'évaporation, le pourpre reste sous la forme d'une poudre cristalline jaune orange haut teint ; si on mêle de l'eau à une dissolution alcoolique chaude et concentrée de pourpre, on remarque une cristallisation produite par la séparation d'une grande quantité de cristaux d'un éclat soyeux qui y nagent.

Les *acides étendus* dissolvent le pourpre de garance à la chaleur de l'ébullition et prennent une couleur jaune; par le refroidissement, il se dépose en flocons jaune orangé.

L'*ammoniaque liquide* forme une liqueur d'un rouge magnifique qui donne avec le coton non mordancé, et après la dessiccation et le lavage, un rose clair; si on l'applique sur de l'étoffe de coton alunée et qu'on lave à l'eau bouillante, on obtient un beau rouge moyen teint.

La *solution de potasse* dissout le pourpre de garance avec une couleur rouge cerise superbe, et celle-ci appliquée sur l'étoffe de coton sans mordant, donne, après le lavage à l'eau chaude, un rose pâle; sur l'étoffe mordancée on obtient un rouge foncé.

La solution alcoolique de pourpre de garance donne à l'étoffe de coton sans mordant, une couleur rose qui est rongée par les alcalis. Avec le coton mordancé, on obtient des teintes particulières, suivant la quantité de matière colorante.

Le son ajouté au bain nuance les couleurs, les éclaircit et les rapproche de l'écarlate; beaucoup de son nuit, parce qu'il enlève une grande partie de la couleur.

Une addition de craie nuit à la teinture.

L'étoffe de coton huilée et imprégnée de mordant pour la teinture en rouge turc, ne produit pas cette couleur avec le pourpre de garance.

Rouge.

La préparation du rouge de garance et sa séparation d'avec le pourpre, sont fondées sur son insolubilité dans une dissolution saturée d'alun. Quand on fait bouillir

avec de l'alun la garance lavée, il se sépare un précipité rouge brun qui contient beaucoup de rouge de garance ; on l'en sépare en faisant bouillir le précipité à plusieurs reprises avec de l'acide hydrochlorique faible, le lavant bien et le faisant bouillir avec de l'alcool, auquel il donne une couleur rouge brun obscur qui, par l'ébullition jusqu'à pellicule, donne, par refroidissement, un précipité jaune orange formé de rouge de garance mêlé avec beaucoup de pourpre. On sépare ce dernier en faisant bouillir, à plusieurs reprises, la matière avec une solution d'alun. Comme les deux matières colorantes sont résinoïdes, on doit, pour faciliter l'action de l'alun, les faire dissoudre dans un peu d'alcool. Quand on est arrivé au point où l'eau d'alun ne se colore plus, on lave bien le précipité jaune, on le fait sécher et on le dissout dans l'éther ; on laisse évaporer spontanément et on obtient le rouge de garance sous la forme d'une poudre cristalline jaune brun.

Cette substance, chauffée avec précaution dans un tube de verre, fond en un liquide orange foncé et se volatilise en laissant un peu de charbon, en donnant une vapeur jaune qui se condense sous forme d'aiguilles d'un rouge brillant ; en chauffant plus fortement on peut les chasser hors du tube, sans qu'il y ait de résidu charbonneux ; ce produit colore la toile de coton à mordant d'alumine et de fer, comme le rouge de garance lui-même ; mais le rouge a plus de feu que celui de la matière non sublimée. Le rouge de garance sublimé se dissout aussi, avec une couleur bleue, dans la dissolution de potasse.

Le rouge de garance se dissout à l'aide de la chaleur, avec une teinte jaune foncée, dans l'eau parfaitement

pure ; il est très peu soluble dans l'eau froide; une dissolution chaude laisse précipiter par le refroidissement une partie de la matière colorante, sous forme de flocons jaune orangé clair. Cette matière colorante se dissout dans l'eau de puits ou dans l'eau calcaire, avec une couleur rouge pourpre en donnant une laque colorée en bleu : une étoffe de coton alunée n'y prend pas une teinte rouge moyen teint , mais une couleur pourpre rouge brun foncé brillant. La craie produit le même effet.

L'esprit de vin , l'alcool et l'éther dissolvent le rouge de garance avec une couleur jaune rougeâtre; après l'évaporation du liquide , il reste sous forme d'une poudre cristalline jaune brunâtre. Si on mêle de l'eau à une dissolution spiritueuse chaude et concentrée de rouge de garance, on remarque une irisation produite par une grande quantité de cristaux soyeux brillans qui nagent dans le liquide.

Les *acides étendus* dissolvent le rouge de garance avec une couleur jaune ; par le refroidissement, il se sépare des flocons jaune orange.

L'ammoniaque forme avec le rouge de garance une dissolution rouge pourpre superbe qui, appliquée sur de l'étoffe de coton non mordancée et lavée après la dessiccation dans de l'eau chaude, laisse un rose foncé sans éclat. Avec l'étoffe de coton alunée, on en obtient un rouge sans vivacité.

La solution de potasse dissout le rouge de garance avec une couleur bleue violette superbe qui, par un excès de rouge, passe au pourpre, mais qui ne produit pas sur l'étoffe de meilleurs résultats que ceux que donne la dissolution de potasse.

La dissolution alcoolique de rouge de garance communique une couleur jaune de rouille à l'étoffe de coton sans mordant; par l'application d'un alcali caustique, par exemple la baryte, il se produit une belle couleur lilas, mais qui n'a pas de solidité. Le rouge de garance communique à l'étoffe de coton alunée une couleur rouge foncé sans éclat.

Une addition de craie, très nuisible à la teinture par le pourpre de garance, produit au contraire un effet avantageux avec le rouge, en le poussant au rouge pourpre foncé.

L'action de la craie est encore beaucoup plus marquée sur le coton huilé et mordancé pour le rouge turc. Sans l'addition de la craie, l'étoffe ne prend qu'une teinte rouge brun sans le moindre éclat, qui ne gagne rien par l'avivage, tandis qu'avec la craie on obtient, sans aucun avivage, un véritable rouge turc avec un ton écarlate pur. Ce rouge, comparé avec le meilleur rouge turc de Suisse, n'en diffère qu'en ce qu'il n'offre pas ce mélange rose ou bleuâtre qui est particulier à ce dernier.

Orange de garance.

La préparation de l'orange de garance et sa séparation d'avec le pourpre et le rouge, sont fondées sur sa difficile solubilité dans l'esprit de vin. Pour l'obtenir à l'état de pureté complète, on prend de l'alizari bien choisi, on le lave avec de l'eau pure, et on le fait macérer dans huit fois son poids d'eau pendant seize heures. La liqueur colorée en brun est passée à travers une mousseline et remplacée par de nouvelle eau qui reste, pendant le même

temps, en contact avec la racine; on la passe également et on la mêle avec la première. Après un repos de quatre à six heures, on décante le liquide qui surnage le dépôt et on sépare l'orange de garance en le jetant sur un filtre de papier fin. En effet, par l'agitation la liqueur devient irisée par une grande quantité de petits cristaux jaune orangé qui restent sur le filtre, et qu'on lave bien avec l'eau froide; on fait ensuite bouillir la matière avec de l'esprit de vin et on filtre la liqueur chaude; celle-ci laisse précipiter, par le refroidissement, l'orange de garance qu'on lave avec de l'esprit de vin froid, jusqu'à ce qu'il se dissolve dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune pure, et qu'il communique au coton mordancé de sel d'étain, une teinte nankin sans aucune trace de rouge.

L'orange de garance, chauffé dans un tube de verre, se comporte comme le pourpre, avec cette différence que les vapeurs qui se développent sont jaunes et se condensent en une masse brun jaune qui, chauffée, se sublime en laissant chaque fois un faible résidu charbonneux. Le produit sublimé colore l'étoffe de coton à mordant d'alumine et de cuivre, comme l'orange de garance; il se dissout aussi, avec une couleur jaune, dans l'acide sulfurique. Les trois matières colorantes de la garance sont donc susceptibles de se sublimer, et n'éprouvent pas alors d'altération plus sensible que l'indigo. Une sublimation ne donne donc pas le moyen de séparer l'une de ces substances du mélange des autres, puisque l'*alizarine* est un mélange de plusieurs de ces substances?

L'orange de garance se dissout dans l'eau, à l'aide de la chaleur, avec une teinte jaune pur; une petite partie se précipite par refroidissement. Cette matière

est difficilement soluble dans l'eau froide ; elle se colore en rougeâtre, à l'aide de la chaleur, dans de l'eau de puits, et son pouvoir colorant est affaibli ou tout-à-fait annihilé, suivant la quantité d'eau.

L'éther dissout facilement l'orange de garance ; après l'évaporation, il existe sous forme d'une poudre cristalline d'un jaune haut-teint ; l'alcool froid le dissout en faible proportion ; l'alcool bouillant donne une dissolution colorée en jaune haut-teint qui, par le refroidissement, laisse précipiter la majeure partie de l'orange sous forme cristalline ; si l'on ajoute de l'eau à une dissolution spiritueuse chaude, il se produit une irisation semblable à celle que donnent le rouge et le pourpre.

Les *acides étendus* dissolvent l'orange de garance avec une couleur jaunâtre ; la majeure partie se sépare par le refroidissement.

L'ammoniaque donne, avec l'orange de garance, une dissolution rouge brun qui, par l'évaporation de l'ammoniaque, laisse précipiter des flocons jaune orange. Appliquée sur l'étoffe de coton alunée, cette liqueur laisse, après le lavage par l'eau chaude, une couleur orange mate.

La dissolution de potasse dissout l'orange de garance avec une couleur rose foncé, qui passe à l'orange par le contact de l'air. Appliquée sur le coton aluné, cette liqueur donne un meilleur résultat que la dissolution ammoniacale.

L'orange de garance ne donne, avec l'étoffe de coton, une belle couleur, que quand il est parfaitement pur ; le son et la craie sont nuisibles.

Jaune de garance.

La garance de Hollande est particulièrement riche en couleur jaune dont la préparation est fondée sur sa faible solubilité dans l'eau et sa faible tendance à se combiner à la laine alunée.

On fait macérer de la garance de Hollande avec seize parties d'eau, pendant douze heures; après la décantation, on ajoute un égal volume d'eau de chaux qui forme, dans l'espace de douze heures, un précipité rouge foncé qui contient particulièrement du rouge et de l'orange. On décompose le précipité par un excès d'acide acétique qui dissout la chaux et le jaune de garance avec une petite quantité de pourpre que l'on sépare en faisant bouillir la dissolution avec de la laine alunée, jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus en rouge ou en orange. Quand on est arrivé au point où la laine prend une teinte jaune de rouille et où la liqueur ne laisse pas de dépôt rouge brun par l'évaporation, mais un résidu jaune, ces matières sont complétement séparées ; on fait dissoudre le résidu jaune dans l'esprit de vin, et on précipite la couleur par une dissolution alcoolique d'acétate de plomb ; il se forme un précipité presque rouge écarlate, qu'on lave avec l'esprit de vin, puis on le dissout dans l'eau et on le précipite par l'hydrogène sulfuré.

Critique des analyses de la garance. Aucun de nos devanciers n'a obtenu, dit M. Runge, aucune des matières colorantes de la garance à l'état de pureté complète ; toutes les substances que l'on a désignées sous les noms de rouge extractif et résineux, d'érythrodenum, d'aliza-

rine, de matière colorante rouge, de principe colorant rouge rosé et de xanthine, sont des mélanges de plus ou moins de pourpre, de rouge, d'orange et de jaune de la garance : il est facile de s'en convaincre par le mode de préparation et la réaction des matières indiquées.

Le rouge extractif de Bucholz est un extrait préparé au moyen de l'eau et de l'esprit de vin; il contient donc tous les principes constituans de la garance. Le rouge de Kuhlmann, obtenu par l'acide sulfurique, d'une décoction de garance, contient nécessairement deux des principes colorans de la garance, il y a en outre de l'orange, puisque cette matière est précipitée par l'acide sulfurique. Les réactions indiquées par Kuhlmann démontrent aussi la présence de ces substances.

L'alizarine de Robiquet, retirée par la sublimation du charbon de garance, contient bien à l'état le plus pur, la matière colorante rouge dont j'ai parlé sous le nom de pourpre; mais elle est mêlée de rouge de garance : la potasse ne donne pas une couleur rouge cerise pur, mais du rouge pourpre, par le mélange du bleu que la potasse produit avec le rouge. Ce mélange s'explique très bien, attendu que, comme je l'ai indiqué, le rouge de garance se charbonne aussi peu que le pourpre par l'acide sulfurique, et qu'il se sublime encore plus facilement que cette dernière couleur.

Les deux matières colorantes que Gaultier de Claubry et Persoz ont isolées de la garance, sont également des mélanges, principalement de rouge et de pourpre; l'une qu'ils nomment *matière colorante rouge*, est retirée à chaud de la garance lavée par du carbonate de soude et précipitée par un acide; c'est une matière brune rouge à

cassure brillante. Déjà cette donnée prouve le mélange avec du brun et quantité de jaune de garance; car les trois matières colorantes que j'ai séparées offrent une poudre cristalline dont aucune n'est colorée en rouge brun : d'ailleurs les trois peuvent être contenues dans cette matière, parce que le carbonate de soude les dissout très facilement et par conséquent les enlève à la garance. L'insolubilité dans l'eau d'alun prouve principalement la présence du rouge de garance; d'un autre côté la réaction rouge avec la solution de potasse n'est pas concordante avec les autres, elle devrait être bleue : bref, la matière n'est pas pure.

Ces messieurs nomment une seconde matière *matière colorante rouge cerise*; elle a le plus grand rapport avec mon pourpre de garance; son mode de préparation est aussi le même, en tant que l'on emploie principalement la dissolution d'alun et l'acide sulfurique ; mais sa forme extérieure, qui consiste en une masse solide à cassure résineuse, comme la gomme gutte, qui devient d'un brun rose par la pulvérisation, prouve déjà qu'elle ne peut être du pourpre de garance, car celui-ci se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune orange extrêmement légère, qui se dissout avec une couleur rouge cerise dans la solution de potasse : ainsi la coloration violette, indiquée par MM. Gaultier de Claubry et Persoz, ne peut provenir que d'un mélange de rouge de garance. Sous le nom de *xanthine*, ou jaune de garance, Kuhlmann a désigné un principe colorant qui, d'après son action tinctoriale, doit être du jaune de garance mêlé d'orange. En effet, il se dissout facilement dans l'eau, et donne au coton mordancé, un jaune orange brillant; la

facile solubilité appartient au jaune de garance, et la coloration jaune orange à l'orange.

M. Runge annonce qu'en 1823 il a abtenu une patente pour la préparation du pourpre de garance par le procédé qu'il a indiqué dans ce mémoire.

Du moyen de rendre le rouge de garance plus beau et plus pur. — D'après l'auteur, le lavage de la garance n'augmente pas la beauté des teintes obtenues; *la fermentation détruit une partie des matières colorantes*, et si l'eau n'est pas parfaitement pure, l'addition de craie est très avantageuse, comme le prouve son action sur le rouge de garance; celle du son offre aussi de l'avantage, en avivant la teinte de la combinaison de rouge avec l'alumine.

Séparation des principes colorans de la garance en grand. — L'auteur n'a pu trouver aucun moyen économique d'obtenir les trois matières colorantes à l'état de pureté; le procédé de Robiquet, par l'action de l'acide sulfurique sur la garance, est une des meilleures méthodes connues, quand il s'agit de séparer les matières colorantes de la partie inerte pour diminuer le prix des transports.

Epreuve de la garance.

On a jusqu'ici, fort à tort, dit l'auteur, voulu déterminer la bonté d'une garance en cherchant à séparer le principe colorant à l'aide de la dissolution. Ce procédé est minutieux et infidèle; il est bien plus expéditif et plus naturel d'essayer le pouvoir tinctorial d'une matière colorante par la teinture même.

Pour parvenir à ce but, M. Runge prépare une échelle

de teintes, en se servant d'une étoffe de coton mordancée que l'on prépare avec grand soin; cette étoffe doit être imprégnée de mordans, séchée, lavée, puis séchée de nouveau de la manière la plus uniforme possible. Ainsi, l'étoffe doit être imprégnée tout d'une fois, d'un seul et même mordant, séchée à la même température; on doit employer l'étoffe à un seul et même degré de dessiccation, en divisant et pesant en même temps la quantité à employer, et l'exposant toujours à une température de 100° avant de la peser. Avant l'immission de l'étoffe dans le bain, elle doit être plongée dans beaucoup d'eau chaude bien pure.

On ne fait pas ordinairement attention à la quantité d'humidité que contient la garance; M. Runge conseille d'exposer d'abord à la température de l'eau bouillante un échantillon de la matière à essayer, afin de tenir compte de la perte, dans le poids de l'échantillon qui doit servir à teindre : il faut employer l'étoffe en excès, afin de ne pas obtenir des teintes trop foncées dont l'appréciation est difficile : une quantité de son triple de celle de la garance est la proportion la plus avantageuse à employer.

Observations sur un Mémoire intitulé : Monographie chimico-technique de la Garance, etc., par Runge, publié en 1835 dans le Bulletin de la Société d'Encouragement de Berlin ;

PAR ROBIQUET.

M. le docteur Runge s'est livré à de nombreuses recherches sur les différentes espèces de garances, et il croit pouvoir en conclure que cette racine contient sept substances différentes et entièrement distinctes de tous les principes qu'on a prétendu y avoir trouvé jusqu'à présent. Certes de pareils résultats, et annoncés avec tant de conviction par un homme qui s'est justement acquis, dans cette spécialité, une réputatiou de grand savoir, sont bien faits pour mériter l'attention des chimistes, et surtout de ceux qui ont étudié ces mêmes matières. Comme je suis de ce nombre, et que je n'ai rien tant à cœur que la découverte du vrai, je viens soumettre quelques observations sur cet important travail, non pas pour en faire la critique, mais pour en discuter les points essentiels et voir en quoi consistent les progrès réels qu'il nous a fait faire. Mon intention n'est cependant pas de compulser tous les travaux qui ont été faits sur la garance et de les comparer soit entre eux, soit à celui de M. Runge. Il faudrait pour cela être en quelque sorte hors de cause. Mon unique but est de mettre en parallèle les résultats

auxquels nous sommes parvenus, M. Colin et moi, avec ceux nouvellement publiés par M. Runge.

Parmi les sept produits que cet habile chimiste admet dans sa garance, six forment des combinaisons de couleurs particulières, et trois seulement sont de véritables matières colorantes. Je ne m'occuperai ici que de ces dernières, les autres n'offrant d'intérêt que sous le point de vue analytique. Je dirai cependant à cet égard que la garance contient encore un plus grand nombre de substances que celles signalées par M. Runge, et que j'indiquerai plus tard, si d'autres ne le font avant moi. Réduisant donc le tout, en quelque sorte, à la question industrielle, je ne ferai mention que des trois principales matières de Runge, savoir : le pourpre, le rouge et l'orange de garance.

Nous avions distingué, M. Colin et moi, l'*alizarine* et la *purpurine* comme matières colorantes essentielles, et indiqué un produit secondaire susceptible d'affecter la forme de feuillets micacés d'un beau jaune doré, ayant entre autres propriétés celle de laisser, lorsqu'on le froisse entre les doigts, un enduit micacé comme celui que produit la poussière qui recouvre les ailes des papillons. Voyons maintenant sur quels motifs Runge se fonde pour répudier ces produits et établir que ceux qu'il a décrits sont les vraies matières colorantes de la garance. « Aucun de mes devanciers, » dit cet auteur, « n'a obtenu « la matière colorante à l'état de pureté complet. Tous « les produits qu'on a désignés comme tels, jusqu'à présent, sont des mélanges en proportions variables, de « pourpre, de rouge, d'orange et de jaune de garance ; et « il est facile de s'en convaincre soit par les procédés

« qu'on emploie pour extraire ces matières, soit par les « propriétés qu'elles possèdent. »

Or, pour ne m'occuper ici que de ce qui nous concerne, je remarquerai d'abord que les méthodes d'extraction auxquelles Runge a eu recours, sont infiniment plus compliquées et plus capables d'altérer ces produits que celles dont nous nous sommes servis, M. Colin et moi.

Ainsi, pour le rouge de garance, par exemple, Runge prescrit :

1° de laver de la garance à l'eau ;

2° de la traiter avec une solution d'alun bouillante ;

3° de reprendre par de l'acide hydrochlorique faible le dépôt qui se forme par refroidissement dans la solution d'alun ;

4° de laver avec de l'eau pure ce même dépôt pour le débarrasser de l'acide ;

5° de dissoudre ce dépôt, ainsi lavé, dans de l'alcool chaud, d'évaporer, et de laver le résidu avec de l'alcool froid ;

6° de traiter une seconde fois ce dépôt par une solution d'alun bouillante pour entraîner la petite quantité de pourpre qui a pu être entraînée ;

7° De laver encore une fois ce produit avec de l'eau et de terminer par le dissoudre dans de l'éther.

Il faut convenir qu'il est bien à craindre qu'une matière organique ne puisse passer par tant d'étamines sans subir quelques modifications. Ce qu'il y a de positif, c'est qu'il est quelques résultats de teinture qui ne peuvent plus s'obtenir, avec l'alizarine, une fois qu'elle a subi la réaction d'un acide. Cela posé, comparons notre manière d'opérer avec celle de Runge pour obtenir le même pro-

duit ; car, il faut bien le dire, son rouge de garance n'est autre que notre alizarine, mais un peu moins pure, à mon avis, parce que la sublimation la débarrasse de certaines substances qui l'accompagnent dans tous les dissolvans. Ainsi, nous employons, pour obtenir l'alizarine pure, non pas le charbon sulfurique, comme le suppose Runge, car nous n'avons indiqué ce procédé que pour démontrer qu'on pouvait extraire ce principe à une très basse température ; mais bien tout simplement avec l'extrait alcoolique de garance lavé, préparé comme je l'ai indiqué dans le *Journal de pharmacie*, tom. XXI ; c'est-à-dire en ayant soin de mettre à part les premières teintures alcooliques qui entraînent presque toute la matière grasse, et de ne prendre que les subséquentes qui sont beaucoup moins foncées en couleur. Cet extrait, plus sec en quelque sorte, est ensuite lavé avec de l'éther pour le débarrasser des dernières portions de la matière grasse, qui elle-même entraîne la purpurine, lorsqu'il en reste. Je dis lorsqu'il en reste, parce que le ligneux en retient la majeure partie. Lorsque les lavages par l'éther ont été poussés assez loin, on obtient une poudre jaune couleur de tabac d'Espagne, qui donne, par une sublimation bien ménagée, de belles et longues aiguilles prismatiques transparentes, d'un jaune rougeâtre brillant, où le rouge domine d'autant plus qu'elles sont plus épaisses. Celles qui sont tellement déliées qu'elles forment comme une espèce de mousse, sont d'un jaune clair. Enfin, pour complément d'épuration, je lave encore ces aiguilles avec de petites quantités d'éther, et je les comprime fortement, ainsi imbibées d'éther, dans des doubles de papier-joseph.

Nos manipulations, qu'on le remarque bien, sont beaucoup moins nombreuses, et elles offrent en quelque sorte plus de garanties, puisque nous ne nous servons, pour cette préparation, que de trois véhicules peu énergiques, savoir : l'eau, l'alcool et l'éther; tandis que Runge emploie en outre de l'alun en très grande proportion, et de l'acide hydrochlorique qui, selon toute probabilité, doit altérer un peu la matière.

Examinons maintenant quelles sont les propriétés de nos produits respectifs, et pour qu'on ne suppose pas que j'aie pu mettre à profit les observations de M. Runge, pour corriger nos résultats, je reproduirai textuellement les propriétés telles que nous les avons indiquées dans nos deux premiers Mémoires.

ALIZARINE SUBLIMÉE.	ROUGE DE GARANCE DE RUNGE.
Eau.	
(1) Lorsque l'alizarine est pure, c'est-à-dire quand elle est débarrassée de la matière grasse qui l'accompagne quelquefois, l'eau bouillante en dissout une petite quantité. La dissolution prend alors une couleur rosée, puis elle passe au rouge jaunâtre.	Très peu soluble à froid; se dissout à l'aide de la chaleur, dans l'eau très pure; laisse précipiter par refroidissement des flocons jaune orange. (Cette différence de couleur s'explique très bien par l'influence acide que Runge fait subir à l'alizarine dans son mode de préparation.)
Alcalis.	
L'ammoniaque étendue la dissout avec facilité; la teinture qui en résulte a une *couleur pensée* des plus riches, et qui se conserve toujours à la nuance près, quelque quantité qu'on y ajoute. Cette solution précipite en *beau bleu* par les eaux de chaux, de baryte	L'ammoniaque donne une couleur rouge pourpre magnifique. La potasse dissout ce produit avec une couleur *bleue violette* superbe. L'eau de puits ou calcaire le dissout avec une couleur rouge formant une laque colorée en *bleu.*

(1) *Chimie appliquée à la teinture*, par Chevreul (t. II, leçon 29, p. 98).

Alcalis.

et de strontiane. Toute la matière colorante est entraînée.

La potasse, la soude produisent les mêmes effets (et plus loin du même mémoire) plus on purifie en quelque sorte l'alizarine, et plus elle tend à donner du *bleu pur* par les alcalis.

Acides.

Avec l'acide sulfurique concentré, la dissolution est complète. Si on étend d'eau, l'alizarine se précipite en flocons *jaune clair*. Le précipité lavé se comporte avec les alcalis de la même manière que l'alizarine primitive.

A chaud, les acides étendus dissolvent le rouge de garance avec une couleur jaune; par le refroidissement il se sépare des flocons *jaune-orange*.

Alun.

Dissolution peu prononcée, même *à l'aide d'une ébullition soutenue*. La dissolution qui en résulte est d'un rouge jaunâtre *sans intensité*.

Insoluble dans l'alun à moins de mélange avec le pourpre.

Nota. Je remarquerai encore ici que l'insolubilité *complète* dans l'alun dépend très probablement de l'influence acide que le rouge a éprouvée dans les traitemens antérieurs, car on sait qu'il suffit d'aciduler la solution d'alun pour que l'alizarine et même la purpurine demeurent insolubles.

Chaleur.

Soumise à l'action du feu, l'alizarine entre en fusion, et si après liquéfaction complète on la laisse refroidir, on obtient une masse opaque formée de lames cristallines radiées, d'un rouge brun. Si au contraire on poursuit l'action de la chaleur, alors elle se volatilise presque sans résidu. Cependant une *petite quantité se décompose*. L'alizarine sublimée une deuxième et troisième fois se reproduit toujours avec les mêmes caractères et au même degré d'intensité.

Nota. On trouve dans le premier mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXV,

Chauffé avec précaution dans un tube de verre, il fond en un liquide orange foncé, et il se volatilise sous forme de vapeurs jaunes qui se condensent en aiguilles de couleur orange brillante; il laisse *un peu de charbon*. Si on chauffe la portion du tube où sont fixées les aiguilles, on peut les chasser hors du tube et sans qu'il apparaisse aucun résidu charbonneux, en telle sorte que le produit de la sublimation peut être sublimé de nouveau sans éprouver de décomposition. Ce produit colore l'étoffe de coton, à mordant d'alumine et de fer, comme le rouge de garance lui-

ALIZARINE SUBLIMÉE.	ROUGE DE GARANCE DE RUNGE.

Chaleur.

p. 239, si on expose de nouveau les cristaux d'alizarine à l'action de la chaleur, ils se subliment sans laisser de résidu charbonneux et ne paraissent avoir éprouvé aucune altération sensible. On sait au reste qu'il dépend en quelque sorte de l'opérateur, en sublimant une matière volatile, d'obtenir un résidu ou de n'en pas obtenir, il suffit pour cela de chauffer plus ou moins lentement.

même; mais le rouge a plus de feu que celui obtenu avec la matière non sublimée.

Nota. Cette dernière observation me paraît bien propre à démontrer que la matière colorante sublimée est plus pure que celle qui ne l'est pas; elle est d'ailleurs tout-à-fait conforme à ce que nous en avons vu nous-mêmes.

Ainsi on voit, par les propriétés que je viens d'indiquer, que notre alizarine et le rouge de garance de Runge se rapprochent autant qu'on peut l'espérer de deux produits organiques préparés par des moyens si différens, et que, selon toute apparence, l'alizarine doit être un produit plus pur, par cela même qu'il est sublimé et cristallisé, et qu'on peut la reproduire plusieurs fois toujours identique à elle-même.

De ce que le rouge, le pourpre et l'orange de garance ont la propriété de se sublimer, Runge en conclut sans hésiter, que l'alizarine, qui s'obtient par sublimation, se compose des trois corps : et je crois qu'en ce point il commet une erreur grave.

Avant de se prononcer d'une manière aussi positive, la chose méritait bien, ce me semble, qu'on l'examinât de plus près. Or, Runge ne dit pas avoir préparé de l'alizarine et y avoir reconnu la présence de ces trois substances. Il s'appuie seulement sur un des procédés que nous avons indiqués, non pas pour obtenir l'alizarine pure, mais uniquement pour prouver qu'on pouvait facilement en extraire au moyen du charbon sulfurique.

Mais même en acceptant ce procédé, quoique peut-être un des moins favorables pour la pureté du produit, il est aisé de voir que les trois produits de Runge ne peuvent coexister dans la partie sublimée. En effet, il nous dit que l'extraction de ce produit est fondée sur son peu de solubilité dans l'esprit de vin. Ainsi, pour l'obtenir à l'état de pureté complète, il soumet de l'alizari à plusieurs macérations aqueuses, dans de l'eau à 12°, puis il passe ces macérations au travers d'une mousseline, les laisse reposer, et il recueille le dépôt sur un filtre, le lave à l'eau froide, le reprend ensuite par de l'esprit de vin bouillant, filtre à chaud, recueille le dépôt qui se forme par refroidissement, le lave avec de l'alcool froid, et le résidu obtenu est l'orange pur. Il est donc évident que les lavages aqueux entraînent ce produit, et Runge nous avertit que les acides favorisent sa solubilité dans l'eau. Or, comment prépare-t-on le charbon sulfurique? N'est-ce pas en délayant d'abord la garance avec de l'acide sulfurique concentré (1), et après macération convenable? Ne lave-t-on pas à grande eau pour enlever l'acide? En supposant, ce qui n'est nullement démontré, que l'orange ait résisté à cet agent puissant, aussi bien que l'alizarine, n'est-il pas positif qu'il a nécessairement été entraîné et même dissous par les lavages aqueux? Il y a plus encore, c'est qu'en admettant qu'une partie de l'orange ait résisté et soit demeurée dans le charbon sulfurique, il ne faut pas oublier que nous prescrivons, pour obtenir ce que nous nommons l'alizarine brute ou extrait alcoolique épuré, de séparer les premières

(1) *Bulletin de la Société Industrielle de Mulhausen*, n° 3.

teintures qui entraînent la matière grasse, et de laver avec de l'eau l'extrait alcoolique. Il devient donc bien présumable que le peu d'orange qui pourrait rester serait entraîné dans ces éliminations successives. Enfin, pour fournir une dernière preuve que les lavages aqueux doivent enlever l'orange, nous citerons l'opinion de Runge lui-même qui, pour obtenir son rouge, prend de la garance lavée, la traite par la solution d'alun, etc.; et on voit que toutes les manipulations auxquelles il a recours, n'ont pour but que de séparer le rouge du pourpre, sans faire mention aucune de l'orange, d'où on peut conclure qu'il ne le regarde pas comme faisant partie de la garance lavée. Je crois donc être tout-à-fait dans le vrai, en disant que l'orange n'existe plus dans l'extrait alcoolique lavé, et à plus forte raison dans l'alizarine sublimée qu'on prépare avec cet extrait. En effet, et nous l'avons dit à diverses reprises, l'alizarine pure se sublime sans reste : ce qui signifie, selon Runge, qu'elle ne contient pas d'orange; car il dit positivement qu'à chaque fois qu'on le sublime, il y en a toujours une portion de décomposée, et par contre un résidu charbonneux.

Je pense qu'il est inutile d'insister davantage, et qu'on regardera avec moi, comme chose bien démontrée, que l'orange de Runge ne peut pas faire partie de notre alizarine bien préparée. Reste à savoir si elle contient du pourpre comme il le prétend. Je rappellerai, avant de m'occuper de cette question, ce que Runge entend par *pourpre*, et je comparerai ensuite ce produit avec celui que nous avons nommé *purpurine*.

Runge, pour obtenir son pourpre, commence par laver la garance, la traite ensuite par une solution d'alun

bouillante, puis il précipite cette solution alunée par l'acide sulfurique, recueille les flocons qui se séparent, les lave d'abord à l'eau pur après avec de l'acide hydrochlorique faible, reprend le pourpre ainsi lavé par de l'alcool à 40° bouillant; on fait évaporer et cristalliser une première fois, puis une deuxième, et toujours dans le même véhicule, pour en séparer une portion d'eau-mère restée adhérente; et enfin, on traite par l'éther qui laisse encore une matière brune.

Runge aurait pu, pour abréger, dire que son pourpre s'obtenait, à très peu près, par le procédé que nous avions indiqué pour extraire la purpurine. En effet, de part et d'autre, on lave la garance, on la traite par l'alun, on précipite la solution par l'acide et on lave la matière colorante précipitée. Runge la fait ensuite dissoudre et cristalliser deux fois dans l'alcool; puis il termine par un traitement éthéré qui laisse une matière brune, tandis que, nous, nous traitons (1) immédiatement par l'éther qui sépare aussi non seulement la matière brune, mais une portion de matière colorante combinée à l'alumine ou à du phosphate de chaux, et qui forme une espèce de laque insoluble. Pour obtenir la purpurine, on distille, pour recueillir les $\frac{4}{5}$ de l'éther et on abandonne le résidu dans une capsule à une évaporation spontanée. La purpurine cristallise en houppes soyeuses et très légères, d'une couleur ponceau plus ou moins clair ; elles sont facilement solubles dans une dissolution bouillante d'alun, qui devient par là d'un rouge rosé des plus purs, et susceptible

(1) Deuxième mémoire lu à l'Institut le 30 juillet.

de fournir une belle laque par l'addition d'une solution de carbonate de soude.

Ces deux manières d'opérer sont trop identiques pour amener des différences sensibles dans le résultat, et il est facile de s'en convaincre par les propriétés dont jouissent ces deux produits.

PURPURINE DE ROBIQUET ET COLIN.	POURPRE DE GARANCE DE RUNGE.
Eau.	
Se dissout plus facilement que l'alizarine dans l'eau pure et bouillante. La solution a une couleur rose vineuse, elle ne précipite pas par les sels barytiques.	La dissolution faite à chaud dans de l'eau très pure est de couleur rose *foncé*, ne laisse pas déposer de flocons par le refroidissement.
Alcalis.	
Se dissout très facilement dans l'eau ammoniacale. La teinture produite est d'un *beau rouge groseille* qui se conserve tout en s'affaiblissant de nuance en étendant d'une plus grande quantité d'eau. Les eaux de chaux, de baryte et de strontiane précipitent cette solution en *flocons rouges*. Toute la matière colorante est entraînée. Mêmes effets avec la potasse et la soude.	L'ammoniaque liquide donne une liqueur d'un *rouge magnifique*. La solution de potasse prend avec le pourpre une couleur *rouge cerise superbe*.
Acides.	
L'acide sulfurique concentré en opère une prompte et complète solution qui est rouge, mais qui par l'addition de l'eau précipite en flocons *jaunes assez foncés*; se comportant avec les alcalis comme avec la purpurine primitive.	Les acides *étendus* le dissolvent à la chaleur de l'ébullition avec une couleur jaune, et il se dépose par le refroidissement des flocons de couleur *jaune orange*.
Alun.	
L'eau d'alun bouillante en dissout une assez grande quantité, et on obtient ainsi une teinture rouge rosé d'une très belle nuance, tout-à-fait semblable à celle des teintures alunées faites avec des garances bien lavées.	La dissolution d'alun contenant le pourpre de garance a une couleur rose foncé.

Chaleur.

PURPURINE DE ROBIQUET ET COLIN.	POURPRE DE GARANCE DE RUNGE.
Se liquéfie complétement, et elle offre par refroidissement une masse radiée. Si on pousse l'action de la chaleur, elle semble d'abord opposer plus de résistance que l'alizarine, mais elle ne tarde point à se volatiliser en aiguilles plus rouges. La portion sublimée traitée par l'eau ammoniacale donne une solution de couleur rouge violette.	Se fond en un liquide visqueux brun foncé d'où s'élèvent des vapeurs rouges qui se condensent sur les parois du vase, non sous forme d'aiguilles, mais sous celle d'une couche rouge. Si on élève la température pour la chasser hors du tube, elle est remplacée par un enduit charbonneux, de telle sorte qu'après avoir été sublimé ce produit ne peut plus l'être de nouveau.

Je crois que si Runge n'est pas parvenu à obtenir des aiguilles détachées, cela tient ou à trop de précipitation dans l'élévation de température, ou à ce qu'il restait encore dans son produit de la matière grasse qui enveloppait les cristaux, se volatilisait en même temps et les liquéfiait. Au reste, il se pourrait aussi que la purpurine que nous avons préparée et décrite en 1827, c'est-à-dire à l'époque de sa découverte, n'ait pas été complétement privée d'alizarine ; ce qui le rendrait assez probable, c'est la couleur rouge violeté que les aiguilles obtenues développaient dans l'eau ammoniacale ; et cette espèce d'anomalie nous avait porté à croire que la purpurine pouvait bien n'être qu'une modification de l'alizarine. Quoi qu'il en soit, il n'en est pas moins évident que la purpurine et le pourpre de Runge sont réellement le même corps : mais peut-être un peu plus pur dans un cas que dans l'autre. Voyons maintenant si, comme le prétend Runge, l'alizarine est réellement un produit mixte, ou en d'autres termes, si elle contient de la purpurine. Mais faisons remarquer encore une fois que, s'il en était ainsi, l'alizarine fournirait à chaque nouvelle sublimation un

résidu charbonneux : car c'est un des caractères sur lequel Runge insiste le plus particulièrement, et il affirme positivement que l'on ne peut pas sublimer de nouveau le pourpre sans qu'il se décompose ; et il dit aussi que le rouge se sublime plusieurs fois sans laisser de résidu. Or, c'est précisément ce que nous avons énoncé nous-mêmes (V. t. xxxv, p. 239, *Annales de Physique et de Chimie*) ; et il en faut bien conclure, je le répète, que notre alizarine ne contient pas de purpurine, puisque celle-ci se décompose à une deuxième sublimation.

Le rouge de Runge est insoluble dans l'alun, et c'est aussi là un des caractères sur lesquels il s'appuie le plus. Mais nous avons également fait remarquer cette insolubilité dès notre premier Mémoire, et nous étions même fort embarrassés de nous rendre compte de cette propriété : car nous étions alors disposés à croire qu'il n'y avait dans la garance qu'une seule matière colorante ; et nous ne concevions pas comment la garance lavée donnait une riche teinture dans l'eau d'alun, tandis que ce que nous regardions comme le principe colorant pur ne s'y dissolvait pas : et c'est ce caractère qui nous fit soupçonner la deuxième matière colorante, la purpurine, dont nous avons donné la description dans notre second Mémoire. Enfin, un dernier caractère auquel Runge accorde avec raison, parce qu'il est bien tranché, une grande importance, c'est la coloration en bleu par les alcalis caustiques ; mais nous l'avons semblablement établi dans notre deuxième Mémoire (1) qui, malheureusement, n'a jamais été publié en entier, mais qui devait être inséré

(1) 30 juillet 1827.

dans le Recueil des savans étrangers et qui est resté dans les archives de l'Institut.

Un chimiste avait prétendu à cette époque que l'alizarine était une résine incolore, teinte par de la purpurine. Pour répondre à cette objection, nous fîmes bouillir un gramme d'alizarine avec une solution d'alun, et à chaque nouveau traitement le résidu insoluble était essayé par une eau alcalisée, pour voir si la richesse tinctoriale s'était amoindrie ; et il est dit à la page 3 de ce deuxième Mémoire :

« Le second résidu a été soumis à l'action de la chaleur « dans un tube, et on a obtenu de nouveau de l'alizarine, « qui s'est entièrement dissoute dans de l'eau très légè« rement ammoniacale et a donné une teinture très ri« che d'un bleu presque pur et à peine nuancée d'un « peu de violet. Ainsi, ajoutons-nous, plus on purifie « l'alizarine, plus elle tend à donner du bleu par les « alcalis. »

Il ne reste donc, selon moi, aucun motif plausible qui puisse autoriser Runge à dire que l'alizarine bien préparée est un produit complexe ; il se peut sans doute, si on opère mal, qu'elle soit accidentellement souillée par quelques substances étrangères et particulièrement par de la purpurine qui, après tout, pourrait bien n'en être qu'une simple modification : car j'ai cru remarquer dans mainte occasion que, croyant avoir affaire à de l'alizarine, j'y retrouvais plusieurs des caractères de la purpurine, et réciproquement. On sait, en effet, que les matières organiques sont si mobiles dans leur composition, qu'il n'y aurait rien d'étonnant dans ces transformations.

Enfin, pour achever de justifier l'alizarine de tout reproche, je dirai que, depuis dix ans qu'elle est connue, j'en ai livré un grand nombre d'échantillons, et beaucoup de chimistes sont à même de vérifier si ces échantillons ne possèdent pas les mêmes caractères que ceux que je lui assigne, savoir : d'être à peu près insoluble dans l'eau d'alun bouillante, de colorer en bleu les alcalis caustiques étendus et de le sublimer sans reste, c'est-à-dire de jouir des mêmes propriétés caractéristiques attribuées par Runge au rouge de garance.

Quant aux matières de moindre importance, signalées par Runge, ce qu'il nomme l'*orange* de garance est ce qui offre le plus d'intérêt, puisqu'il le considère aussi comme une matière colorante. Dans notre premier travail, nous avons fait mention d'une substance jaune pulvérulente, mais brillante et comme micacée, que nous obtenions en traitant l'extrait alcoolique de gelée de garance. Comme ce produit ne nous paraissait pas mériter une attention sérieuse, nous n'avons pas cherché à en déterminer les caractères, et j'ignore si c'est un de ceux obtenus par Runge; mais j'en ai souvent recueilli un autre qui me paraît avoir la plus grande analogie avec ce que ce chimiste appelle l'orange; mais je l'obtiens d'une manière tout-à-fait différente. Runge le trouve en suspension dans les lavages aqueux de l'alizari, tandis que je le retire en faisant macérer dans l'éther le méditullium ligneux de la garance, c'est-à-dire en la dépouillant de son parenchyme. Ces teintures éthérées sont d'un beau jaune clair; on les fait distiller aux trois quarts et il se forme, par refroidissement, au fond de la cornue, un enduit jaune orangé qui, recueilli sur un filtre, s'en détache

facilement en plaques ou feuillets légers, formant une espèce de feutre composé d'une multitude de petites aiguilles très déliées, qui s'entrelacent, qui jouissent de propriétés tout-à-fait semblables à celles que Runge attribue à l'*orange*.

Cette matière est presque insoluble dans l'eau pure, même à l'aide de la chaleur; cependant elle lui communique une teinte fauve. L'alcool en dissout à peine à la température ordinaire; mais par l'ébullition il acquiert une couleur jaune d'or, et la petite quantité qui s'est dissoute se précipite en partie, par refroidissement, sous forme de très petites aiguilles; l'éther en dissout davantage et présente d'ailleurs les mêmes phénomènes; l'acide acétique lui fait prendre une couleur jaune clair; il en dissout une petite quantité qui se précipite également, par refroidissement, sous forme cristalline; l'acide sulfurique la dissout bien et prend une couleur rouge jaunâtre; si on étend d'eau, la substance se précipite en flocons jaunes et la liqueur demeure incolore. La potasse la dissout et prend une couleur rouge rosé; la teinture ammoniacale tire sur le brun; exposée à l'action de la chaleur, dans un tube, elle se sublime avec un peu de difficulté; elle forme un enduit cristallin jaune, mais ne donne pas d'aiguilles détachées, laisse un charbon assez volumineux, etc. Je crois donc qu'on peut regarder ces deux produits comme tout-à-fait identiques, quoique obtenus par des moyens très distincts. Quant au jaune dont parle Runge, je n'ai point eu l'occasion de le remarquer; mais mon collaborateur, M. Lagier, m'a dit l'avoir souvent rencontré dans ses essais, en teignant avec de l'extrait alcoolique. Lavé à l'éther, pour enlever la matière grasse, il

arrive assez fréquemment, dans ce cas, que le fond blanc, ou partie non mordancée d'une étoffe, sorte du bain teint en jaune clair, comme si au lieu de garance on eût employé du quercitron. Mais il suffit de laver dans de l'eau ordinaire pour enlever immédiatement cette couleur jaune, qui se dissout parfaitement dans l'eau, sans toucher aux autres couleurs appliquées sur les mordans.

Du reste, tout en reconnaissant l'avantage de distinguer et de décrire tous les produits divers qui existent dans un même composé, on conviendra qu'il en est dans le nombre qui, par leur importance, méritent seuls de fixer l'attention. Tels sont, par exemple, l'alizarine et la purpurine qui sont les véritables matières tinctoriales, sous quelque dénomination qu'on les désigne; elles seules se combinent aux mordans et aux étoffes d'une manière assez intime pour pouvoir résister aux divers agens auxquels le teinturier a recours pour rehausser l'éclat de la couleur et s'assurer de sa solidité.

Le but essentiel de cette notice étant de démontrer que les deux principaux produits tinctoriaux, retirés par Runge de la racine de garance, sont précisément les mêmes que ceux qui ont été décrits en 1826 et 1827, par M. Colin et moi, je n'entreprendrai pas de discuter tous les autres points du Mémoire très étendu de cet habile chimiste, je me bornerai seulement à quelques observations sommaires. Ainsi, je ferai remarquer qu'aucun des procédés qu'il a mis en usage ne sont assez simples pour être appliqués en grand. Je dirai encore que je suis fort éloigné de partager l'opinion de Runge sur le rôle que joue, dans la teinture en garance, chacune des matières colorantes qu'elle contient. Ainsi, il regarde la purpurine comme

faisant la base principale des rouges turcs ; j'ai de bonnes raisons de croire qu'elle y contribue ; mais je pense aussi, comme je l'ai dit ailleurs, que l'alizarine est la base de toute teinture de garance. Cette opinion, si je ne m'abuse étrangement, sera, quoi qu'on fasse, généralement reconnue tôt ou tard.

Un fait bien digne de remarque, et que nous avons déjà signalé ailleurs, c'est que l'alizarine, malgré sa puissante affinité pour l'alumine, n'a cependant pas assez d'énergie pour se dissoudre dans l'eau d'alun, dont la base se trouve là suffisamment défendue par l'acide ; tandis que la purpurine, qui se laisse plus facilement enlever à l'alumine, soit par les avivages, soit même par la seule influence solaire, s'y dissout cependant aisément. Ce résultat, qui semblerait impliquer contradiction, recevrait une explication plausible, si, comme le prétend Runge, et comme l'ont établi MM. Schlumberger et Persoz, la teinture en garance ne devait sa solidité qu'à la combinaison triple de la chaux, de l'alumine et de la matière colorante ; mais alors il resterait à concevoir comment on peut obtenir des teintures solides avec de l'alizarine sublimée et de l'eau distillée sans aucune addition de substances étrangères.

Expériences sur la Chaleur spécifique des Gaz et de l'Air à Pressions différentes;

PAR C. G. SUERMAN,
Docteur en Sciences et en Médecine.

EXTRAIT.

Ce fut en 1815 que M. Gay-Lussac, déterminant par l'expérience et par le calcul le froid de l'évaporation dans de l'air sec à différentes températures, porta de la précision dans une théorie vague et incertaine jusqu'alors (1). Depuis ce temps, cette question fut tout-à-fait oubliée en France. M. Gay-Lussac, qui l'appelle une des plus intéressantes de la physique, avait indiqué que l'on pourrait en tirer un moyen pour déterminer l'état hygrométrique de l'air, ainsi que la capacité des gaz pour la chaleur. Ce fut en Allemagne et en Angleterre que l'on chercha à résoudre le premier de ces problèmes.

Les essais de Hutton, de Leslie et d'autres savans étaient restés très imparfaits, lorsque M. Auguste de Berlin publia, sous le nom de *Psychromètre*, un appareil à l'aide duquel il se proposait de déterminer l'élasticité de la vapeur contenue dans l'ai. Cet appareil ne consiste réellement qu'en deux thermomètres très délicats, séparés par une cloison en bois. La boule de l'un des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, p. 82.

thermomètres est enveloppée de toile que l'on tient constamment mouillée, à l'aide d'un fil de coton communiquant avec un petit réservoir d'eau distillée. L'observation des deux thermomètres, jointe à celle du baromètre, donnent les élémens nécessaires pour la solution théorique du problème : laquelle M. Auguste fait d'après les principes posés par M. Gay-Lussac.

Depuis, MM. Baumgartner, Bohnenberger, Stierlin, et d'autres savans allemands, ont cherché à éclaircir cette théorie par des observations comparatives ; tandis qu'en Angleterre MM. Ivory, Anderson, et tout récemment le professeur Apjohn de Dublin, ont traité la même question avec beaucoup de soin. Ainsi, d'après ces recherches, l'on est d'accord en Angleterre, comme en Allemagne, que le psychromètre est l'unique instrument qui, dans l'état actuel de la science, puisse servir à l'hygrométrie, quoiqu'il y ait encore des difficultés à résoudre, dont la discussion nous éloignerait trop du but que nous nous sommes proposé.

Ce but, c'est l'exposé d'une suite d'expériences faites afin de résoudre l'autre problème indiqué par M. Gay-Lussac. Elles ont été posées quelques mois après des expériences faites dans le même sens par M. Apjohn (1), dont, à la vérité, je n'ai eu connaissance qu'étant déjà engagé dans mon travail. Mais comme les expériences que je viens de citer ont été faites d'une manière toute différente, et que je ne crois pas qu'elles soient généra-

---

(1) *London a. Edinb. Philos. Magaz. a. journal of Science*, nov. 1835, p. 385.

lement connues en France, je me permettrai de les résumer en quelques mots.

M. Apjohn prend un tube de verre d'une longueur de $1^{m},27$, et d'un diamètre de $7^{mm},6$, recourbé en forme de siphon, et contenant à sa partie inférieure de l'acide sulfurique concentré. A ce siphon il attache, d'un côté, deux vessies fermées par des robinets ; de l'autre, un tube de verre horizontal, contenant deux thermomètres, l'un sec, l'autre ayant la boule enveloppée de toile mouillée : une des vessies contenait du gaz, l'autre de l'air. Or, en chassant cet air de la vessie par une pression constante, il parvint à faire refroidir le thermomètre mouillé, de sorte qu'en faisant succéder le courant de gaz immédiatement après celui d'air, le froid d'évaporation atteint son maximum, et la température du thermomètre mouillé devient stationnaire. Une partie du gaz introduit dans la cuve hydrargyro-pneumatique, servait à l'analyse. Immédiatement après la première expérience, M. Apjohn remplit les deux vessies à la fois d'air atmosphérique et chercha de la même manière le maximum de froid produit. La comparaison des deux résultats donnait la chaleur spécifique du gaz de la manière suivante :

D'après ces recherches hygrométriques, M. Apjohn admet la formule suivante, qui revient à peu près à celle de M. Gay-Lussac,

$$c = \frac{e' \, l}{48\,(t - t')} \times \frac{30}{p} \text{ (1)},$$

(1) La seule différence consiste en ce que M. Gay-Lussac admet, au lieu de p, $p - e'$.

et dans laquelle c désigne la capacité du gaz, l la chaleur latente de la vapeur d'eau, t et t' les deux températures observées; e le maximum d'élasticité de la vapeur d'eau correspondant à t', p la pression barométrique. La première observation donne, d'après cette formule, la chaleur spécifique du gaz employé. On la corrige d'après la quantité d'air atmosphérique entrée par voie d'endosmose et déterminée par l'analyse. Ensuite l'on obtient, par la seconde observation, le même terme pour l'air atmosphérique : le rapport enfin de ces deux chaleurs donne la valeur cherchée.

Il faut observer que M. Apjohn néglige, dans la première formule, de diviser la valeur de c par la densité du gaz. En faisant attention à cette erreur, on trouve les valeurs suivantes de la chaleur spécifique, d'après ses expériences.

	Sous volume égal.	Sous poids égal.
Air atmosphérique....	1,0000	1,0000
Hydrogène..........	1,8948	27,5407
Azote..............	0,9887	1,0169
Oxide de carbone.....	1,0808	1,1167
Protoxide d'azote.....	1,1652	0,7631
Acide carbonique.....	1,0916	0,7161

Pour l'hydrogène, ce terme est le moyen de 4; pour l'azote, de 2; pour l'oxide de carbone, de 3; pour le protoxide d'azote, de 2; pour l'acide carbonique, de 3 expériences.

Venons maintenant à l'exposé de nos propres expériences. Un courant de gaz, d'une pression constante, est produit par un appareil de gazomètre analogue à celui

de Delaroche et Bérard (1) ; de même le gaz, après avoir servi à l'expérience, est reçu dans un autre gazomètre sous pression constante. Mais comme les expériences étaient dirigées de sorte que le contenu d'un seul gazomètre, qui était de 38 litres, suffisait à chacune, on faisait, après celle-ci, repasser immédiatement le gaz du second dans le premier gazomètre, afin de répéter l'expérience un certain nombre de fois.

Les auteurs que je viens de citer avaient renfermé le gaz dans des vessies, placées dans des ballons de verre, communiquant avec les gazomètres, afin d'éviter l'absorption du gaz par l'eau et son mélange avec l'air. Comme ce moyen aurait trop compliqué mon appareil, je remplissais les réservoirs d'une solution très concentrée de muriate de soude, sel qui diminue beaucoup la faculté absorbante de l'eau. Je me suis assuré qu'en faisant passer à plusieurs reprises le gaz oxigène, hydrogène, l'oxide de carbone, et même le protoxide d'azote, par cette solution, ils ne contenaient qu'une très faible portion d'air. En outre, j'avais soin, avant de puiser d'un gaz dans un autre, de faire bouillir fortement cette eau salée, afin d'en chasser les particules de gaz ou d'air contenues.

Comme il est essentiel, dans ces expériences, que le gaz soit parfaitement desséché, celui-ci, en sortant du gazomètre, passait premièrement au fond d'un grand flacon de Woulff, rempli en partie d'acide sulfurique concentré et de fragmens de verre, afin d'augmenter la sur-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXXV, p. 72 et suiv.

face desséchante ; ensuite le gaz, par un cylindre d'une longueur de 90 décim. et d'un diamètre de 73 ^{mm}, rempli de chlorure de calcium. Ainsi privé de toute vapeur d'eau, il était conduit dans un tube recourbé de fer-blanc, d'un diamètre de 22 centim. Chaque branche perpendiculaire de ce tube contient un excellent thermomètre de Greiner, dont l'échelle sort de l'appareil, à l'aide duquel on peut observer très exactement des $\frac{1}{32}$ de degrés centigrades. Les boules des deux thermomètres sont placées de manière à ce qu'elles n'agissent pas l'une sur l'autre. Le premier thermomètre sert à déterminer la température du courant à sa sortie de l'appareil desséchant ; l'autre, dont la boule est enveloppée de tissu de batiste mouillé, peut être séparé à volonté du tuyau, à l'aide d'une vis : opération nécessaire pour humecter la boule de temps à autre. Ayant soin d'augmenter d'avance la pression intérieure de manière à ce qu'il s'échappe un peu de gaz pendant l'ouverture de la vis, l'on peut être sûr, en bouchant de suite, qu'il ne pénètre pas d'air dans l'appareil. Un manomètre, placé entre les deux thermomètres, indique la pression du courant.

Pour obtenir la température stationnaire du thermomètre mouillé avec la dernière précision, on suit la méthode commune des séries ascendantes et descendantes ; l'on commence par refroidir le thermomètre humide un peu au dessous de la température cherchée ; et en l'introduisant dans le tuyau, on observe, à des intervalles de temps fixes, les accroissemens de température. Lorsque celle-ci est devenue sensiblement stationnaire, on suspend pour un moment le courant, en fermant le robinet. Aussitôt le thermomètre commence à se réchauffer par

le calorique rayonnant de l'enceinte. Lorsqu'il a dépassé un peu la température fixe, on rouvre le robinet, de manière qu'en observant aux mêmes intervalles de temps, on obtient une série descendante. Le terme moyen des deux températures finales représente très exactement le terme cherché. Cependant, comme d'ordinaire la coïncidence était parfaite, je me contentais de faire le plus souvent quelques observations à séries ascendantes, et quelques autres à séries descendantes, et de chercher d'après elles le terme moyen.

Dans mes premiers essais, il y avait une différence assez grande entre le froid d'évaporation observé et calculé d'après la théorie de M. Gay-Lussac. L'expérience le donnait constamment bien moindre que le calcul. Mais bientôt j'aperçus qu'ils s'accordaient d'autant mieux que le courant d'air était plus rapide. Or, comme la quantité de vapeur formée, et la vitesse du courant augmentent en même temps, celle-ci comme telle ne peut influer sur la température stationnaire, la chaleur absorbée d'une part restant la même que celle fournie de l'autre. Ainsi, la différence de la théorie et de l'expérience dépend d'un autre élément : et en vérité elle trouve son explication toute naturelle dans le rayonnement de l'enceinte qui contient les thermomètres. La quantité de chaleur que celui-ci fournit, dans un temps donné, à la formation de la vapeur d'eau, ne dépend que de la différence de température entre le tuyau et le thermomètre. La quantité au contraire que cède, dans le même temps, l'air à la vapeur qui se forme, augmente avec la quantité de cette vapeur, et ainsi avec la vitesse du courant : d'où il suit

que l'effet relatif du rayonnement diminue avec cette même vitesse.

Nous avons long-temps cherché un moyen de calculer cet effet relatif du tuyau. L'on peut assez bien en connaître l'effet absolu, en déterminant la vitesse de refroidissement dans l'enceinte vide. Mais comme il est impossible de trouver la quantité de vapeur qui se forme dans un temps donné, et qu'on ignore par conséquent la quantité absolue de calorique qu'elle absorbe, j'ai été obligé de renoncer, jusqu'à présent, à ce calcul, quelque intéressant qu'il soit pour la solution du problème qui nous occupe.

Afin d'approcher le plus possible de la vérité, nous avons augmenté la vitesse du courant autant que le permettait la nature de nos appareils. A cet effet, nous avons porté le réservoir à un étage plus haut que notre laboratoire, d'une manière analogue à celle de Delaroche et Bérard, pour déterminer la chaleur spécifique de l'air à haute pression. Mais afin d'éviter cette augmentation de pression, nous avions établi en quelque sorte une force aspirante dans le gazomètre, qui recevait le gaz après l'expérience, en alongeant le bras du siphon par lequel s'écoulait le liquide. Ainsi, nous avions obtenu que le manomètre, placé entre les deux thermomètres, ne bougeait pas pendant l'observation ; de sorte que le baromètre, observé avec beaucoup de soin, indiquait exactement la pression du courant. En outre, l'on pouvait, à l'aide du robinet placé entre le réservoir et le gazomètre, régler les différences accidentelles de pression, de manière qu'elle restait tout-à-fait constante pendant la durée de l'observation. La vitesse du courant à laquelle je parve-

nais ainsi était de 50 litres en dix minutes de temps.

Voici maintenant le résumé des expériences faites de la manière décrite. Les gaz ont été préparés avec tous les soins convenables par M. Van Setten, chimiste très habile, dont je me plais à rapporter ici le nom. Afin d'en remplir les tuyaux et l'appareil desséchant, je commençais par faire le vide à plusieurs reprises. Enfin la capacité de la chaleur a été calculée d'après la formule

$$c = \frac{5\,c'\,(650 - t')}{85\,(t - t')\,(p - e')},$$

dont les lettres désignent les valeurs indiquées plus haut. J'ai cru éviter une erreur généralement commise, en prenant pour la chaleur latente de la vapeur, au lieu du terme constant 550°, qui la désigne à 100° C., le terme variable 650° — t', parce que ce n'est pas la chaleur latente de la vapeur d'eau qui est une constante à chaque température, mais la quantité absolue de chaleur qu'elle contient : c'est-à-dire la somme de sa chaleur latente et sensible.

NOMS DES GAZ.	Numéros.	Pression du courant.	Température du courant.	Température de la surface évaporante.	Froid de l'évaporation.	Élasticité de la vapeur formée.	Chaleur spécifique des gaz.
Air atmosphérique δ = 1,0000.	1	778,166	23,875	8,781	15,094	8,790	0,3033
	2	762,519	21,719	7,531	14,188	8,135	0,3032
	3	758,227	21,219	7,156	14,063	7,947	0,3033
	4	762,621	21,000	7,156	13,844	7,947	0,3036
	5	762,621	21,000	7,156	13,844	7,947	0,3036
	6	761,303	22,187	7,687	14,500	8,215	0,3019
	7	752,867	20,687	6,875	13,812	7,810	0,3030
	8	759,649	19,531	6,250	13,281	7,511	0,3025
	9	752,131	17,906	5,350	12,656	7,056	0,3015
	10	752,131	18,094	5,281	12,813	7,069	0,2984
	11	762,621	21,250	7,250	14,000	7,994	0,3040
	12	762,621	21,000	7,062	14,000	7,910	0,3008
Oxigène δ = 1,1026	1	774,965	18,500	5,875	12,625	7,337	0,2764
	2	755,585	18,500	5,750	12,750	7,280	0,2786
	3	754,849	18,625	5,719	12,706	7,267	0,2751
	4	754,849	18,875	5,906	13,969	7,352	0,2769
	5	755,585	19,000	5,844	13,156	7,323	0,2716
	6	755,585	18,865	5,875	13,000	7,337	0,2764
	7	755,585	19,094	5,969	13,125	7,381	0,2744
	8	755,960	19,156	5,969	13,187	7,381	0,2724
	9	755,960	19,000	5,969	13,031	7,381	0,2737
Hydrogène δ = 0,0688	1	749,362	17,875	7,500	10,375	8,149	6,1719
	2	759,802	17,312	7,250	10,062	7,994	6;1698
	3	759,348	17,437	7,281	10,156	8,009	6,1263
	4	758,252	17,500	7,344	10,156	8,041	6,1613
	5	757,770	17,500	7,344	10,156	8,041	6,1631
	6	762,418	17,500	7,500	10,000	8,149	6,2823
	7	761,630	17,875	7,719	10,156	8,231	6,2764
	8	757,236	18,031	7,750	10,281	8,244	6,2476
	9	752,334	18,250	7,844	10,406	8,294	6,2490
Oxide de carbone δ = 0,9678	1	769,83	22,500	7,781	14,719	8,262	0,3037
	2	771,689	22,875	8,094	14,781	8,424	0,3095
	3	758,958	22,750	8,031	14,719	8,391	0,3149
	4	786,827	21,250	7,531	13,719	8,134	0,3168
	5	776,718	21,125	7,312	13,812	8,025	0,3137
	6	771,783	23,125	8,157	14,968	8,437	0,3148
Protoxide d'azote δ = 1,5269	1	762,443	21,250	7,844	1,3406	8,294	0,2136
	2	755,941	20,875	7,875	13,000	8,311	0,2248
	3	769,403	20,625	7,750	12,875	8,246	0,2312
	4	758,887	20,781	7,875	12,906	8,311	0,2233
	5	754,645	20,875	8,000	12,875	8,375	0,2290
	6	753,909	20,625	7,812	12,812	8,278	0,2278
Acide carbonique δ = 1,5245	1	759,344	20,000	7,406	12,594	8,072	0,2247
	2	753,629	20,562	7,250	13,312	7,994	0,2112
	3	757,973	20,250	7,219	13,031	7,979	0,2151
	4	757,719	19,512	6,969	12,545	7,333	0,2237
	5	759,294	19,500	6,875	12,625	7,810	0,2170
	6	766,329	19,250	6,875	12,375	8,810	0,2194
	7	768,234	20,375	7,000	13,375	7,871	0,2040
	8	759,929	20,000	7,094	12,906	7,947	0,2150

Comme les expériences s'accordent très bien entre elles, je me permets d'en déduire les termes moyens, après les corrections nécessaires, et de les comparer aux résultats des expériences de Delaroche et Bérard, et de M. Apjohn. Cependant il est bon d'observer que, à cause de l'erreur inévitable qui les affecte tous, je ne rattache pas une grande valeur aux chiffres trouvés, si ce n'est pour chercher à en déduire quelques résultats généraux, relatifs à la méthode suivie, et aux questions qui nous occupent.

NOMS DES GAZ.	Chaleur spécifique comparée à l'eau d'après les expériences de		Chaleur spécifique comparée à l'air, sous volumes égaux, d'après les expériences de			Chaleur spécifique comparée à l'air, sous poids égaux, d'après les expériences de		
	Delaroche et Bérard.	Les nôtres.	Delaroche et Bérard.	Apjohn.	Les nôtres.	Delaroche et Bérard.	Apjohn.	Les nôtres.
Air atmosphériq.	0,2669	0,3046	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Oxigène	0,2361	0,2730	0,9765	»	0,9954	0,8848	»	0,9028
Hydrogène	3,2936	6,1892	0,9033	1,8948	1,3979	12,3401	27,3407	20,3191
Azote	0,2754	0,3135	1,0000	0,9887	1,0003	1,0318	1,0169	1,0293
Oxide de carbone	0,2884	0,3123	1,0340	1,0808	0,9923	1,0805	1,1167	1,0253
Protoxide d'azote	0,2369	0,2240	1,3503	1,1652	1,1229	1,8878	0,7631	0,7354
Acide carbonique	0,2210	0,2124	1,2583	1,0146	1,0633	0,8280	0,7161	0,6973

En comparant les deux premières colonnes de ce tableau entre elles, nous voyons qu'à l'exception des deux derniers termes, tous ceux trouvés par nos expériences sont trop grands : cela tient sans doute au rayonnement de l'enceinte dans laquelle les thermomètres étaient placés ; car celui-ci tend à diminuer le froid de l'évaporation ; c'est-à-dire comme ce froid est, d'après la formule, en raison inverse de la chaleur spécifique calculée, le

rayonnement tend à donner la chaleur spécifique trop grande.

Cette erreur doit nécessairement affecter tous les gaz ; mais elle ne les affecte pas également. Peut-on expliquer cette inégalité par la mobilité différente des gaz, d'après la nature intime de leurs molécules ; source d'erreur signalée surtout par M. Dulong, et qui entrave la plupart des expériences sur la chaleur spécifique des gaz ? Je ne le crois pas. En effet, cette propriété des gaz leur communique un effet refroidissant différent ; de sorte que l'évaporation se faisant plus promptement dans du gaz hydrogène, par exemple, que dans l'acide carbonique, le froid de l'évaporation de celui-ci doit être relativement plus petit que celui du premier gaz. Comme la chaleur spécifique calculée est en raison inverse du froid observé, il s'ensuit que, d'après la différente mobilité des gaz, l'on devait s'attendre à trouver la chaleur spécifique du gaz hydrogène trop petite, celle du protoxide d'azote et de l'acide carbonique trop grande. Mais l'expérience donne un résultat contraire : d'où il suit que cette propriété entre pour peu dans l'explication des résultats trouvés.

Il me semble que le rayonnement de l'enceinte donne encore ici la solution toute simple des différences obtenues. En réalité, la vitesse du courant était égale pour tous les gaz, mais à raison de la différence de leur densité, la quantité de gaz qui passait dans un temps donné n'était plus la même ; elle était, par exemple, en sept minutes et demie de 49,38gr pour l'air atmosphérique, de 3,40gr pour le gaz hydrogène et de 75gr,28 pour l'acide carbonique. Ainsi la quantité de vapeur qui pouvait se former par le refroidissement du gaz hydrogène

devait être bien moindre que celle formée par celui du même volume d'acide carbonique, et par conséquent l'effet du rayonnement plus grand dans le premier cas que dans le second : d'où il suit que la chaleur spécifique, calculée pour le gaz hydrogène, doit différer plus de la vérité que celle pour les gaz à densité plus grande.

Est-ce que nos expériences peuvent s'expliquer, en admettant, comme l'ont voulu M. Haycraft, et plus récemment MM. de la Rive et Marcet, que tous les gaz ont sous le même volume la même chaleur spécifique? Dans ce cas-là, le froid de l'évaporation devrait nécessairement être le même dans tous les gaz : ce qui est directement contraire aux expériences. Mais, est-ce que les différences observées pourraient encore s'expliquer par la quantité différente de gaz qui, pour la même vitesse du courant, passe dans un temps donné? Pour le gaz hydrogène, quoique la différence soit assez grande, cela est possible, à raison du peu de densité de ce gaz, et dans ce cas, les expériences tendraient à confirmer la loi de M. Dulong, que les gaz élémentaires ont, sous le même volume, la même chaleur spécifique. Pour l'oxide de carbone, la différence est très petite; mais pour les deux autres gaz composés, elle augmente tellement, en faisant attention à leur plus grande densité, que nous croyons que nos expériences ne permettent pas d'adopter pour eux la loi citée.

Nous avons encore fait une autre sorte d'expérience qui sert à déterminer, d'après le même principe, la chaleur spécifique de l'air atmosphérique à pressions différentes, moindres que la pression ordinaire. L'appareil qui nous a servi pour ce but consiste en quatre flacons

bitubulés de Woulff, réunis comme d'ordinaire par des tuyaux de verre, et remplis en partie d'acide sulfurique concentré et de fragmens de verre, afin de prévenir les secousses trop fortes du liquide, lorsque le courant d'air y passe, et d'en augmenter l'effet desséchant. Le tube qui conduit l'air au fond du premier flacon est muni d'un robinet que l'on ouvre plus ou moins pour régler la quantité d'air qui passe dans un temps donné. Le tube qui sort du dernier flacon conduit l'air bien desséché dans un cylindre recourbé de fer-blanc, confectionné selon la même forme et les mêmes dimensions que celui des expériences précédentes. Ce cylindre contient de même deux thermomètres, l'un fixe pour connaître la température du courant, l'autre à boule mouillée, qui se laisse dévisser, et un manomètre pour connaître la pression du courant. Une pompe pneumatique agit de l'autre bout du cylindre et détermine un courant d'air qui entre par le robinet, se dessèche en traversant les flacons remplis d'acide sulfurique et parvient ainsi dans le cylindre. Comme la pompe tend à faire un vide momentané dans le cylindre où l'observation se fait, il convient de le placer entre les deux réservoirs, par lesquels le courant passe. Afin de rendre celui-ci tout-à-fait constant, j'augmentais encore le volume du corps de pompe par une cloche et un troisième flacon, que je séparais des autres par une petite couche de mercure, sous laquelle l'air tiré du cylindre était obligé de passer.

Ainsi, l'on obtient un courant d'air sec à une pression moindre que celle de l'atmosphère. En faisant agir la pompe avec une vitesse constante, résultat auquel on parvient assez facilement à l'aide d'un métronome, ce

courant d'air aura une pression constante, comme par l'observation simultanée du baromètre et du manomètre. Continuant à faire agir la pompe avec la même vitesse, mais en fermant de plus en plus le robinet, l'on aura des courans d'une pression graduellement diminuée, mais constante pour chaque position du robinet. De cette manière les expériences suivantes ont été faites, depuis une pression de 691,10mm jusqu'à celle de 319,63mm. La vitesse du courant était bien plus grande que celle des expériences précédentes, savoir, de 20 litres pour chaque minute : d'où il suit qu'elles approchent plus de la vérité, et qu'en tout il n'est pas permis de combiner les deux séries entre elles.

Numéros.	Pression du courant.	Température des courans.	Température de la surface évaporante.	Froid de l'évaporation.	Élasticité de la vapeur formée.	Chaleur spécifique d'après l'observation.	Chaleur spécifique d'après le calcul.	Différence.
1	691,10	21°,250	6°,031	15°,219	7mm,409	0,2866	0,2868	+0,0002
2	690,49	21 ,312	6 ,062	15 ,250	7 ,423	0,2869	0,2868	—0,0001
3	683,20	20 ,750	5 ,750	15 ,000	7 ,280	0,2891	0,2872	—0,0019
4	639,21	21 ,438	5 ,594	15 ,844	7 ,210	0,2900	0,2895	—0,0005
5	620,24	21 ,594	5 ,469	16 ,125	7 ,153	0,2915	0,2905	—0,0010
6	568,34	21 ,656	4 ,812	16 ,844	6 ,883	0,2927	0,2936	+0,0009
7	560,73	21 ,687	4 ,686	17 ,000	6 ,811	0,2917	0,2941	+0,0024
8	536,60	20 ,875	4 ,250	16 ,625	6 ,626	0,2925	0,2943	+0,0018
9	514,53	21 ,562	4 ,187	17 ,375	6 ,604	0,3018	0,2970	—0,0048
10	508,86	21 ,750	4 ,031	17 ,719	6 ,533	0,2964	0,2974	+0,0010
11	467,07	20 ,750	2 ,937	17 ,813	6 ,099	0,3004	0,3004	0,0000
12	434,18	21 ,625	2 ,750	18 ,876	6 ,028	0,3017	0,3029	+0,0012
13	424,68	21 ,750	2 ,594	19 ,156	5 ,969	0,3011	0,3037	+0,0026
14	381,02	20 ,938	1 ,469	19 ,469	5 ,537	0,3081	0,3075	—0,0006
15	375,96	20 ,750	1 ,250	19 ,500	5 ,479	0,3075	0,3079	+0,0004
16	339,87	21 ,500	0 ,750	20 ,750	5 ,308	0,3103	0,3114	+0,0011
17	320,90	21 ,594	0 ,406	21 ,188	5 ,192	0,3151	0,3134	—0,0017
18	319,63	20 ,750	0 ,000	20 ,750	5 ,039	0,3149	0,3136	—0,0013

Il s'ensuit que la chaleur spécifique de l'air augmente

avec la diminution de pression. Cependant, cette augmentation n'est pas très forte, parce que pour une réduction de pression à moins que la moitié, elle n'est que d'un dixième de la quantité totale. Toutefois, il faut avoir égard aux sources d'erreurs citées ci-dessus. En réalité, pour la dix-huitième expérience, le poids de l'air qui passe, dans un temps donné, n'est pas encore la moitié de cette masse, dans la première expérience. Ainsi, les valeurs des chaleurs spécifiques à moindres pressions seront, relativement aux autres, encore trop grandes. Mais à cet effet s'oppose une autre cause qui, sans doute, surpasse la première, c'est l'accroissement de la vitesse d'évaporation à pression moindre, qui atteint son maximum dans le vide. Ainsi, nous retrouvons encore ici un effet analogue à celui qui dépend de la nature différente des gaz, savoir, que la mobilité de l'air augmente avec la diminution de pression : cette cause fait que les valeurs des chaleurs spécifiques de l'air, à pressions moindres, sont trop faibles relativement aux autres.

Nous regrettons qu'il n'y ait pas d'autres expériences auxquelles nous pourrions comparer nos résultats. Mais voyons comment ceux-ci s'accordent avec la formule analytique donnée par M. Poisson. D'après ce mathématicien célèbre, en appelant γ la chaleur spécifique à pression constante qui correspond à p, c celle qui correspond à P, k le rapport entre la chaleur spécifique à pression et à volume constant, l'on aura

$$\gamma = c\left(\frac{P}{p}\right)^{1-\frac{1}{k}}$$

Or, en admettant les valeurs généralement reçues, l'on trouve

$$\gamma = 0,2669 \sqrt[3,41]{\frac{760}{p}};$$

d'où il suit :

$p = 760^{mm}$	$\gamma = 0,2669$
700	0,2734
650	0,2794
600	0,2860
550	0,2935
500	0,3018
450	0,3111
400	0,3222
350	0,3350
300	0,3505

En comparant ces termes à ceux que nous avons trouvés, l'on voit qu'ils croissent dans une proportion bien plus forte ; de sorte qu'à commencer d'une pression de 550 millim., les chaleurs spécifiques trouvées d'après l'analyse surpassent celles qui dérivent de nos expériences. Or, il est certain, quelles que soient les erreurs qui affectent notre méthode, qu'elle donne toujours la chaleur spécifique trop grande, à cause du rayonnement de l'enceinte. Donc, selon nos expériences, les valeurs données par l'analyse sont des valeurs impossibles.

Moins pour déterminer la loi des changemens de la chaleur spécifique pour des pressions différentes, laquelle notre méthode ne saurait jusqu'à présent faire connaître, que pour essayer l'exactitude de nos expériences nous avons employé une formule déduite d'après des principes très ingénieux, par M. Clapeyron (1). Cette formule est la suivante :

---

(1) *Journal de l'Ecole polytechniq.*, cah. 23, t. XIV, 1834, p. 170.

$$\gamma = A - B \log p,$$

où a et b représentent des fonctions inconnues de la température seule, et par cela, à peu près constante dans nos expériences. Or, en les déterminant de celles-ci, d'après la méthode des moindres carrés, l'on trouve

$$\gamma = 0{,}5139 - 0{,}07998 \log p;$$

d'où il suit $p = 760$, $\gamma = 0{,}2835$, valeur qui s'approche beaucop plus de la vérité que celle de nos premières expériences. Or, en comparant les valeurs calculées par cette formule avec celles déduites immédiatement de l'expérience, l'on voit qu'elles se rapprochent singulièrement. L'erreur probable, c'est-à-dire le nombre au dessous duquel l'erreur de la détermination peut tomber avec la même facilité, calculée d'après la méthode des moindres carrés, est pour chaque observation de 0,0013, pour le coefficient A de 0,0070, pour B de 0,0026.

A l'aide d'une double pompe à compression, qui pousse l'air à travers les flacons de Woulf, l'on pourrait, en plaçant le robinet de l'autre côté du cylindre, répéter les mêmes expériences pour des pressions plus grandes que celle de l'atmosphère. Il serait facile de disposer le robinet ou de lui substituer une vis de manière que l'on pourrait faire changer très lentement la pression du courant. En ôtant le robinet, on pourrait répéter les expériences du froid de l'évaporation à différentes températures, sous la pression atmosphérique : mais à défaut des appareils nécessaires, j'ai dû renoncer à ce travail.

Séparation du Gaz Acide Carbonique d'avec l'Acide Sulfureux et l'Hydrogène Sulfuré ;

Par M. Gay-Lussac.

Dans beaucoup de circonstances on a besoin de connaître exactement les proportions d'un mélange d'acide carbonique avec l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré. Je sais que plusieurs moyens ont été proposés ; je n'oserais même dire que celui dont je vais parler soit entièrement nouveau, et peut-être ne se recommandera-t-il aux chimistes que par la manière tout-à-fait simple dont je le mets en pratique.

Après avoir mesuré dans un tube gradué le mélange de l'acide carbonique avec l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré, je prends une baguette de verre fermée par les deux bouts, semblable à celles dont on se sert dans les laboratoires comme agitateur, et un peu plus longue que le tube gradué pour qu'on puisse la saisir et l'en retirer. On barbouille environ le tiers de la baguette d'un peu de colle de farine, on la roule dans de l'oxide de manganèse pulvérisé qui adhère à la partie recouverte de colle, puis on l'introduit dans le mélange gazeux, le bout couvert d'oxide de manganèse par en haut. A l'instant de l'introduction, on voit le volume gazeux diminuer rapidement, et en quelques minutes l'absorption de l'acide sulfureux ou de l'hydrogène sulfuré est complète. Si l'un ou l'autre de ces deux gaz dominait dans le mélange, ou si l'on opé-

rait sur un volume trop considérable, il conviendrait de retirer la baguette, de l'essuyer, de la couvrir de nouveau d'oxide de manganèse et de l'introduire une seconde fois dans le tube. Cette opération, qui n'est que rarement nécessaire, répugne d'autant moins que l'oxide ne se détache pas de la baguette de verre et ne salit pas l'intérieur du tube. On peut substituer à la colle une bande de papier humecté que l'on roule autour de la baguette de verre, mais elle prend moins d'oxide de manganèse.

Le même procédé de séparation peut être appliqué au deutoxide d'azote.

Nouvelle observation sur l'Essai des Matières d'Argent par la Voie Humide;

Par M. Gay-Lussac.

Dans le cours des essais qui se font journellement au bureau de garantie de Paris, j'ai eu occasion de reconnaître une nouvelle circonstance qui pourrait induire en erreur les personnes qui déterminent le titre des matières d'argent par la voie humide, si elles n'en étaient pas prévenues. C'est que le sulfure d'argent n'est pas très facilement attaqué par l'acide nitrique; en sorte que si l'argent soumis à l'essai contenait quelques millièmes de sulfure d'argent, il pourrait arriver que ce sulfure ne fût pas dissous et que le titre de l'argent fût conséquemment estimé trop bas. Ce cas n'aurait lieu toutefois que parce

qu'on n'aurait pas employé l'acide nitrique d'une force assez grande et en quantité suffisante. Quoi qu'il en soit, lorsque l'argent contient du sulfure et qu'il en reste d'indissous dans la solution nitrique, on s'en aperçoit facilement à l'apparition d'une poudre très ténue, mais pesante, de couleur noire, qui se distingue de l'or contenu quelquefois dans l'argent par une apparence moins floconneuse. L'addition d'une nouvelle quantité d'acide nitrique concentré amènerait la dissolution du sulfure d'argent ; mais j'ai trouvé préférable d'ajouter à la dissolution de l'argent, lorsqu'on y soupçonne la présence du sulfure, un volume d'acide sulfurique concentré de cinq à six centimètres cubes. La dissolution du sulfure s'opère à l'instant, mais pour plus de certitude on remet la dissolution nitrique au bain-marie bouillant, pendant quelques instans.

L'acide sulfurique doit être exempt d'acide muriatique ; s'il ne l'était pas, il suffirait de le faire bouillir quelque temps et de rejeter la partie qui aurait passé à la distillation et entraîné l'acide muriatique. Je dois dire que j'ai essayé plusieurs fois l'acide sulfurique concentré du commerce, et que je n'y ai jamais rencontré sensiblement d'acide muriatique.

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Thermomètre. maxim.	minim.	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	762,25	+ 2,6		762,13	+ 5,2		761,77	+ 5,6		760,88	+ 4,7		+ 6,0	+ 0,4	Couvert.	S. S. O.
2	758,76	+ 6,2		758,16	+ 8,8		757,91	+10,1		757,45	+ 9,7		+11,1	+ 4,0	Couvert.	S. O.
3	755,06	+11,8		754,44	+13,2		753,29	+13,5		753,08	+ 9,8		+13,9	+10,2	Couvert.	O.
4	751,09	+ 9,4		749,65	+11,2		748,25	+11,0		746,26	+ 9,9		+13,2	+ 8,4	Couvert.	S. O. fort.
5	739,18	+11,2		739,40	+12,3		741,03	+10,5		744,89	+ 6,8		+12,4	+	Très-nuageux.	O. fort.
6	746,93	+ 5,5		747,36	+ 9,2		746,83	+ 8,9		747,48	+ 5,6		+ 9,7	+ 3,2	Nuageux.	O. S. O.
7	750,01	+ 4,1		751,42	+ 6,2		752,21	+ 7,6		755,07	+ 3,1		+ 7,7	+ 2,0	Nuageux.	O.
8	758,43	+ 2,5		759,16	+ 7,3		759,95	+ 8,3		762,20	+ 4,0		+ 8,5	— 0,1	Beau ciel.	O.
9	763,12	+ 4,2		762,25	+ 8,2		760,58	+ 9,2		758,53	+ 6,3		+ 9,3	+ 3,3	Nuageux.	S.
10	753,97	+ 7,8		754,32	+ 9,0		753,68	+ 9,8		752,88	+ 9,8		+ 9,8	+ 3,3	Couvert.	S. S. O.
11	745,52	+ 9,0		744,93	+ 9,9		745,14	+10,1		747,46	+ 6,1		+10,2	+ 8,5	Couvert.	S.
12	753,67	+ 5,6		754,37	+ 9,2		754,97	+10,4		757,12	+ 4,6		+10,7	+ 5,0	Beau ciel.	O.
13	757,90	+ 3,0		757,21	+ 7,6		756,34	+ 8,1		754,23	+ 8,0		+10,8	+ 0,9	Couvert.	S. fort.
14	749,90	+ 9,0		750,07	+10,2		750,32	+10,0		752,83	+ 5,5		+10,2	+ 7,0	Couvert.	O. N. O.
15	758,38	+ 4,3		759,01	+ 7,4		759,74	+ 8,4		761,31	+ 2,9		+ 8,4	+ 2,7	Beau ciel.	O. N. O.
16	759,41	+ 5,8		757,90	+ 9,1		756,48	+ 8,6		753,58	+ 6,4		+ 9,6	+ 1,9	Couvert.	S. O.
17	747,29	+ 3,2		746,05	+ 4,3		745,67	+ 5,4		744,67	+ 5,3		+ 6,9	+ 2,5	Couvert	S.
18	737,13	+ 8,2		737,94	+ 7,3		739,46	+ 5,6		740,88	+ 3,1		+ 8,6	+ 5,0	Quelques éclaircies.	O.
19	741,83	+ 3,0		741,93	+ 4,0		741,68	+ 5,0		740,90	+ 2,6		+ 5,3	+ 1,4	Pluie.	O.
20	747,35	+ 3,6		749,79	+ 4,1		751,58	+ 4,8		755,04	+ 1,7		+ 5,0	+ 2,0	Eclaircies.	N.
21	758,53	+ 5,4		758,94	+ 6,0		758,87	+ 6,4		759,33	+ 5,4		+ 6,8	+ 1,4	Nuageux.	N.
22	758,30	+ 5,3		757,75	+ 6,4		756,79	+ 6,4		753,01	+ 6,5		+ 6,7	+ 3,8	Couvert.	S. O.
23	744,73	+10,2		746,27	+ 9,7		747,02	+ 9,1		749,36	+ 6,6		+10,2	+ 6,1	Nuageux.	O. fort.
24	747,53	+ 4,6		747,20	+ 5,6		747,01	+ 5,4		747,11	+ 4,1		+ 6,9	+ 4,8	Pluie.	O.
25	751,93	+ 3,4		752,33	+ 5,5		752,12	+ 6,6		750,22	+ 4,4		+ 7,0	+ 2,0	Légers nuages.	O.
26	745,05	+11,8		744,81	+12,2		744,20	+12,2		744,42	+12,2		+12,2	+ 3,3	Pluie.	S. O.
27	750,48	+12,0		751,23	+12,4		750,88	+12,7		750,79	+13,8		+14,3	+11,1	Couvert.	S. O.
28	749,59	+12,2		748,94	+13,7		749,28	+14,9		748,77	+13,3		+14,9	+11,7	Couvert.	S. S. O. fort.
29	743,98	—14,9		743,87	+17,3		747,68	+15,6		750,95	+11,4		+17,4	+12,1	Eclaircies.	S. S. O. viol.
30	748,90	+14,4		748,61	+15,0		748,38	+14,7		751,40	+12,1		+15,0	+10,7	Couvert.	S. O. fort.
1	753,88	+ 6,5		753,83	+ 9,1		753,35	+ 9,4		753,87	+ 7,0		+10,2	+ 4,2	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	749,84	+ 5,5		749,92	+ 7,2		750,14	+ 7,6		750,80	+ 4,6		+ 8,6	+ 5,5	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 10,530
3	749,90	+ 9,5		750,00	+10,4		750,22	+10,4		750,54	+ 9,0		+12,1	+ 6,7	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 9,127
	751,21	+ 7,1		751,25	+ 8,9		751,24	+ 9,1		751,74	+ 6,9		+10,3	+ 4,9	Moyenne du mois + 7,6.	

Examen comparatif des Circonstances météorologiques sous lesquelles végètent certaines Plantes alimentaires, à l'équateur et sous la zone tempérée;

PAR M. BOUSSINGAULT.

En discutant des observations qui doivent servir à éclairer la climatologie de la zone équinoxiale, j'ai été conduit à examiner sous quelles conditions de température se développent plusieurs plantes alimentaires dont la culture est commune à l'Europe et à l'Amérique.

La connaissance de la température moyenne d'un lieu situé sous les deux tropiques peut déjà donner une idée assez exacte de son agriculture; en effet la température de chaque jour diffère peu de celle de l'année entière, durant laquelle la vie végétale s'exerce sans interruption aucune.

Il en est tout autrement dans les climats tempérés; la chaleur moyenne annuelle n'est plus alors une donnée suffisante pour apprécier l'importance agricole d'une contrée. Pour savoir ce que la terre peut fournir, il faut connaître la chaleur particulière aux différentes saisons; en un mot, c'est la température moyenne du cycle dans lequel s'opère la végétation qu'il importe d'évaluer, pour savoir quelles sont les plantes utiles que l'on peut exiger du sol.

Dans l'examen que j'ai entrepris, j'ai recherché

d'abord et aussi exactement qu'il a été possible, le temps écoulé entre la naissance d'une plante et sa maturité. J'ai déterminé ensuite la température de l'espace qui sépare ces deux époques extrêmes de la vie végétale. En comparant ces données pour une même plante cultivée à la fois en Europe et en Amérique, on arrive à ce résultat curieux : que le nombre des jours qui sépare le commencement de la végétation de la maturité est d'autant plus considérable que la température moyenne sous l'influence de laquelle la plante végète est moindre. La durée de la végétation sera la même, quelque différent que soit le climat, si cette température est identique de part et d'autre ; elle sera ou plus courte ou plus longue selon que la chaleur moyenne du cycle dans lequel la végétation s'accomplit sera elle-même plus ou moins forte. En d'autres termes, la durée de la végétation paraît être en raison inverse des températures moyennes. De sorte que si l'on multiplie le nombre de jours pendant lesquels une même plante végète dans des climats distincts par la température moyenne du cycle de végétation, on obtient des nombres à peu près égaux. Ce résultat n'est pas seulement remarquable en ce qu'il semble indiquer que sous tous les climats, la même plante annuelle reçoit dans le cours de son existence une quantité égale de chaleur, il peut aussi trouver une application directe, en faisant prévoir la possibilité d'acclimater un végétal dans une contrée dont on connaît la température moyenne des mois.

Les données qui m'étaient nécessaires pour me livrer aux recherches que j'avais en vue paraissent au premier abord faciles à rencontrer, puisqu'il s'agit uniquement

de savoir quelles sont les époques auxquelles on sème et on récolte les végétaux les plus usuels, et de plus, quelle est la température moyenne des jours pendant lesquels la végétation se réalise.

Il n'en est cependant pas ainsi; ces époques qui sont généralement données d'une manière vague, varient d'ailleurs d'une année à l'autre dans une même localité; et lorsque l'on parvient à les fixer d'une manière suffisamment exacte, il reste encore à se procurer des observations thermométriques faites avec soin. J'ai pu, par ma position, suivre la culture des céréales à Bechelbronn pendant l'année 1836; et le voisinage de Strasbourg m'a permis d'employer les observations météorologiques que M. le professeur Herrenschneider fait dans cette ville. Je dois à cet habile observateur tous les renseignemens climatologiques dont j'ai fait usage. C'est donner une garantie de leur exactitude. Je commencerai par comparer la culture des céréales sur les plateaux élevés des Andes avec celle de la ferme que j'habite en Alsace.

La température moyenne de Strasbourg a été fixée par M. Herrenschneider à 9°,8; c'est le résultat de 20 années d'observations.

La température moyenne des saisons déduite de 15 années d'observations est d'après le même savant:

Hiver	+ 1°,4 C.
Printemps	9 ,9
Été	17 ,8
Automne	9 ,8

Sur le plateau de Santa-Fé de Bogota la température

moyenne est de 14,7; c'est à très peu de chose près la température moyenne des mois et même celle des jours. A Strasbourg, la moyenne du mois le plus chaud est de 18°,6; elle s'élève dans quelques années à 22°,8.

Culture du froment à Bechelbronn. (Alsace.)

Le blé d'hiver a été semé le 1er novembre 1835; après quelques jours il est sorti de terre et les froids sont survenus. La végétation a repris vers le 1er mars. La récolte a été faite le 16 juillet 1836. On peut donc, sans crainte d'erreur sensible, admettre que la végétation a commencé le 1er mars, pour continuer sans interruption jusqu'au 15 juillet inclusivement :

	Température moyenne.	Jours.
Mars 1836	+ 10°,4	31
Avril.........	10 ,6	30
Mai..........	14 ,3	31
Juin	20 ,6	30
Juillet........	22 ,4	15
		137

On trouve que pendant ces 137 jours que le froment a mis pour parvenir à sa maturité, la température moyenne a été 14°,8.

La nécessité de semer le froment un peu avant l'hiver est reconnue par tous les agriculteurs; semé en mars il donne une récolte médiocre, qui manque même quelquefois. M. Gaspard, dans une suite d'expériences très intéressantes, a établi que, dans nos climats, l'époque la plus tardive à laquelle on puisse semer le blé d'hiver est

le 15 février. Ce fait paraît d'autant plus difficile à expliquer que je vais faire voir que sous les tropiques le froment se sème à une température égale à celle du mois de mai d'Europe, et cependant le blé germe et donne des récoltes abondantes; l'espèce est cependant la même, c'est celle que l'on considère aux Etats-unis d'Amérique comme froment d'hiver.

Je ne connais pas positivement l'époque de la récolte du froment dans les environs de Paris; mais en supposant que la moisson se fasse ordinairement entre le 1er et le 15 août, on ne peut pas commettre une grande erreur. Admettant toujours que la végétation commence au 1er mars, on trouve que le froment près de Paris doit mettre environ 160 jours pour atteindre sa maturité. Les tables météorologiques de l'Observatoire indiquent pendant ces 160 jours, une température moyenne de 13°,4 C.

Culture du froment sous les tropiques.

Le froment récolté à l'Hacienda de Zimïjaca le 25 juillet 1824 avait été semé dans les derniers jours de février. En supposant qu'il ait commencé à végéter en mars on a :

	Température moyenne (1824).	Jours.
Mars.........	14°,5	31
Avril.........	14°,7	30
Mai.........	14 ,9	31
Juin.........	14 ,7	30
Juillet.........	14 ,5	25
		147 jours ayant

une moyenne de 14°,7.

Avril, température moyenne. .	11°,4	30 jours
Mai.	13 ,3	31
Juin.	20 ,0	30
Juillet.	23 ,3	31
		122 jours

ayant une température moyenne de 17°,2.

Culture du blé d'été.

En voyant cultiver le froment d'hiver à Santa-Fé, je m'étais imaginé que ce froment réussirait également bien en Europe s'il était semé en mars. Les agriculteurs sont d'un avis contraire ; selon eux le blé de mars forme une espèce particulière, et ils savent par le résultat désavantageux des semailles trop tardives, telles que celles que l'on est obligé d'entreprendre dans les années où les semences d'automne ont été perdues, que le blé d'hiver ne réussit pas lorsqu'il est mis en terre au printemps. J'ai déjà cité les observations de M. Gaspard qui confirment pleinement cette opinion.

Le blé trémois a été semé à Bechelbronn le 15 mars 1836, on l'a récolté le 25 juillet.

	Température moyenne.	Jours.
Mars.	+ 10°,4	16
Avril.	10 ,6	30
Mai.	14 ,3	31
Juin	20 ,6	30
Juillet. . . .	22 ,4	24
		131 jours ayant

une température moyenne de 15°,8.

Année commune, ce blé est semé ici à la fin de mars, c'est ordinairement l'époque où le terrain est suffisamment sec pour l'ensemencement; la moisson se fait alors vers le 15 août. Le blé trémois, dans les années ordinaires, reste en terre depuis le 1er avril jusqu'au 14 août inclusivement, ou 136 jours. En recherchant à l'aide des températures mensuelles données par M. Herrenschneider, quelle est la chaleur moyenne qui correspond à cet intervalle de temps, on trouve 15°,3.

Dans les environs de Kingston, le blé trémois se sème au commencement de mai, on le récolte vers le 15 août:

	Température moyenne.	Jours.
Mai........	13°,3	31
Juin	20 ,0	30
Juillet......	23 ,3	31
Août.......	23 ,7	14
		106 jours ayant

une température moyenne de 19°,5.

Culture du froment dans l'état de l'Ohio.

Une série d'observations météorologiques faites à Cincinnati, latitude 39° N., de 1806 à 1813, a donné pour les températures moyennes des mois:

Janvier..........	— 1°,2
Février..........	+ 1 ,3
Mars............	6 ,7
Avril............	14 ,2
Mai.............	16 ,3
Juin	21 ,8

Juillet..........	+ 23 ,6
Août...........	22 ,9
Septembre......	20 ,2
Octobre........	12 ,8
Novembre.......	5 ,4
Décembre.......	1 ,4

Moyenne annuelle 12°,2.

La végétation commence en mars; la moisson se fait dans la deuxième semaine de juillet, soit le 10. La culture dure par conséquent 132 jours, possédant une température moyenne de 15°,4.

En groupant les faits que je viens d'exposer relativement à la culture du froment, on voit, ainsi que je l'ai dit en commençant, que la durée de la végétation est en raison inverse de la température moyenne. En effet, si on multiplie la durée de chaque culture par les températures respectives on obtient des nombres très peu différens.

	Jours.		Temp. moy.	
Froment d'hiver à Bechelbronn..	137	×	14°,8	= 2138
— à Paris........	160	×	13 ,3	= 2144
From. de mars à Bechelbronn..	131	×	15 ,8	= 2073
Froment à Santa-Fé de Bogota..	147	×	14 ,7	= 2161
Froment d'hiver à Cincinnati...	132	×	15 ,4	= 2033
— à Kingston....	122	×	17 ,2	= 2098
Froment d'été à Kingston....	106	×	19 ,5	= 2067

Culture de l'orge.

L'orge mérite que nous examinions avec attention les conditions météorologiques sous lesquelles il végète. C'est de toutes les céréales celle qui atteint dans les Cor-

dillières la plus grande élévation. Il réussit sous les climats les moins tempérés des tropiques.

Le froment a déjà disparu que l'on rencontre encore des champs d'orge de la plus grande beauté dans des régions dont la température moyenne ne s'élève pas au dessus de 11°; c'est dire que l'orge germe, végète et mûrit sous l'influence de cette température; je ne l'ai pas vu cultiver dans les localités qui ont une température moyenne et constante inférieure à 10°.

Culture de l'orge d'hiver en Alsace.

L'orge a été semé le 1er novembre 1835, sa récolte a eu lieu le 1er juillet. Sa végétation a commencé dans le mois de novembre, mais elle s'est bientôt arrêtée, et l'on peut admettre qu'elle est restée suspendue jusqu'au mois de mars 1836, époque à laquelle elle a marché sans discontinuer :

	Température moyenne.	Jours.
Mars..........	10,4	31
Avril	10,6	30
Mars..........	14,3	31
Juin..........	20,6	30
		122 jours ayant

une température moyenne de 13°,8.

Dans les années moyennes on récolte l'orge d'hiver à peu près vers le 15 juillet. En fixant toujours au 1er mars le point de départ de la végétation continue, on peut voir que l'orge végète pendant 136 jours, sous une température moyenne de 12°,3.

Culture de l'orge d'été à Bechelbronn.

On a semé dans les derniers jours d'avril 1836 et on

a récolté le 1er août. Du 1er mai au 1er août il s'est écoulé 92 jours. En employant les données météorologiques dont j'ai déjà fait usage, on arrive à une température moyenne de 19°,0.

Culture de l'orge dans les Cordillières.

Cumbal près Tuquerès dans la province de los Pastos, possède une température moyenne de 10°,7. Sur le plateau de los Pastos il n'y a pas d'époque fixée pour semer l'orge. C'est généralement après la saison des pluies, vers le 1er juin, que les grands propriétaires ensemencent leurs champs ; la récolte se fait alors à la mi-novembre; ainsi l'orge exige dans cette contrée 168 jours pour parvenir à sa maturité.

Sur le plateau de Santa-Fé de Bogota où la température moyenne est de 14°,7, il faut beaucoup moins de temps à l'orge pour mûrir. On le sème en même temps que le froment, en mars ; on compte généralement quatre mois entre l'époque des semailles et celle de la récolte ; soit 122 jours.

Culture de l'orge dans l'Amérique septentrionale.

A Kingston l'orge d'été est semé au commencement de mai, on le récolte au commencement d'août :

	Température moyenne.	Jours.
Mai.........	13,3	31
Juin.........	20,0	30
Juillet	23,3	31
		92

92 jours doués d'une température moyenne de 18°,9.

En réunissant les faits relatifs à la culture de l'orge on a :

		Jours.	Temp. moy.	
Orge d'hiver	à Bechelbronn.....	122 ×	13,8 =	1684
—	*id.*	136 ×	12,3 =	1678
—	à Cumbal.........	168 ×	10,7 =	1798
—	à Santa-Fé de Bogota	122 ×	14,7 =	1793
Orge d'été	à Bechelbronn.....	92 ×	19,0 =	1748
—	à Kingston........	92 ×	18,9 =	1739

Culture du maïs.

A Bechelbronn en 1836, semé le 1er juin, récolté le 1e octobre La récolte a été très abondante :

	Tempér. moy.	Jours.
Juin.........	20,6	30
Juillet	22,4	31
Août........	21,5	31
Septembre...	15,0	30
		122 jours ayant

une température moyenne de 20°,0.

Culture du maïs dans le département de la Seine.

On m'a assuré que dans les environs de Paris on sème le maïs à la mi-mai, pour le récolter au temps des vendanges, c'est-à-dire, à la fin d'octobre.

D'après les résultats de l'Observatoire, on a pour Paris :

	Température moyenne.	Jours.
Mai..........	14,9	16
Juin.........	17,1	30
Juillet	18,6	31
Août	17,0	31
Septembre...	13,7	30
Octobre.....	10,0	31
		169 jours ayant

une température moyenne de 15°,2.

Culture du maïs en Amérique.

Régions chaudes. — Sur les bords de la Magdalena on sème le maïs au commencement de juillet, après les défrichemens qui se font en brûlant les forêts. La récolte a lieu dans les premiers jours d'octobre. On compte trois mois, terme moyen, pour la culture. Il n'est pas sans exemple de voir trois récoltes de maïs dans le cours d'une année. La température moyenne et constante de la vallée de Magdalena est 27°.

Dans les vallées plus élevées que celle de la Magdalena, mais qui cependant appartiennent encore à la *tierra caliente*, le maïs exige plus de temps pour parvenir à sa maturité. Là où la température moyenne oscille entre 20° et 21°, il se passe ordinairement 4 mois entre les semailles et la récolte. Au nord de l'équateur (lat. 4° à 7°), on sème en septembre et on récolte en janvier. La culture dure par conséquent 122 jours environ. C'est ce que j'ai observé à

	Tempér. moy.
Arma, dans la province d'Antioquia..	20,0
Marmato	20,5
Vega de Zupia....................	21.5
Température moyenne de ces localités.	20,6

Sur les plateaux tempérés comme celui de Santa-Fé de Bogota et que l'on peut considérer comme la limite supérieure de la végétation du maïs, il faut 6 mois complets pour la culture de cette plante. L'époque à laquelle on y sème le maïs est très variable, assez souvent on le cultive simultanément avec les pommes de terre ou l'arracacha; je l'ai vu semer dans presque tous les mois qui ne

sont point pluvieux. Le cultivateur s'arrange pour que le moment de la floraison ne tombe pas à l'époque de l'année où les nuits sont d'une grande pureté; autrement le froid occasionné par l'effet du rayonnement nocturne fait le plus grand tort aux récoltes, s'il ne les détruit pas entièrement. On peut, en définitive, admettre 180 jours pour la durée de la culture du maïs, sur les plateaux tempérés qui jouissent d'une température moyenne de 14° à 15°.

Culture du maïs dans l'Amérique septentrionale.

Dans les environs de Kingston on sème le maïs à la fin de mai pour le récolter à la fin de septembre ou dans les premiers jours d'octobre :

	Température moyenne.	Jours.
Juin	20,0	30
Juillet	23,3	31
Août	23,7	31
Septembre	19,4	30
		122

122 jours possédant une température moyenne de 21°,5.

Dans la Louisiane on sème le maïs depuis le commencement de mai jusqu'à la fin de juin; les récoltes se font depuis juillet jusqu'au mois de novembre.

Les observations de M. Dunbar faites en 1802 près du Mississipi, lat. 31° 28′ N., donnent la température moyenne des mois ainsi qu'il suit :

Janvier..........	11,7
Février	10,6
Mars............	14,7
Avril	21,1
Mai	21,1
Juin............	25,3
Juillet	25,3
Août............	24,7
Septembre.......	21,9
Octobre.........	16,1
Novembre	12,2
Décembre	8,9

Le maïs lorsqu'il a été semé en mars se récolte à la fin de juin ou au commencement de juillet :

	Température moyenne.	Jours.
Mars..........	14,7	31
Avril	21,1	30
Mai	21,1	31
Juin...........	25,3	30
		122

122 jours ayant une température moyenne de 20°,4.

En réunissant les faits sur la culture du maïs nous avons :

	Jours.		Temp. moy.		
à Bechelbronn.......	122	×	20,0	=	2440
à Paris..............	169	×	15,2	=	2569
Vallée de la Magdalena	92	×	27,0	=	2484
Marmato	122	×	20,6	=	2513
Plateaux tempérés....	180	×	14,5	=	2610
Kingston	122	×	21,5	=	2620
Mississipi..........	122	×	20,4	=	2489

Culture de la pomme de terre.

A Bechelbronn, en 1836, les pommes de terre ont été plantées le 1er mai, on les a récoltées le 15 octobre.

	Température moyenne.	Jours.
Mai.........	14,3	31
Juin........	20,6	30
Juillet......	22,4	31
Août.......	21,5	31
Septembre...	15,0	30
Octobre.....	9,7	14
		167 jours ayant

une température moyenne de 18°,2.

Dans les années ordinaires la récolte a lieu vers le 1er novembre. En calculant la température moyenne avec les résultats que M. Herrenschneider a déduits de 15 années d'observations, on trouve 15°,5 pour la température de 184 jours qui s'écoulent du 1er mai au 1er novembre.

La culture des pommes de terre dans les Cordillières commence dans les localités dont la température moyenne n'est pas au dessus de 18°; les récoltes les plus productives se font là où elle est de 13° à 14°. On cultive encore ce tubercule sous une chaleur moyenne et constante de 10°. La limite supérieure des pommes de terre surpasse un peu celle de l'orge. Sur les plateaux des Andes il n'y a pas d'époques bien déterminées pour les planter; elles occupent souvent un champ destiné à recevoir plus tard de l'orge ou du blé.

Dans les environs de Santa-Fé j'ai vu planter les pommes de terre à la mi-décembre immédiatement après les

pluies, on les récolte alors à la fin de juin; il faut au moins 200 jours avec une température moyenne de 14°,7 pour les voir arriver à leur maturité. Je remarquerai qu'il est très difficile de conserver ces tubercules dans un climat où le thermomètre se tient toujours à 14° ou 16°. Cette conservation est au reste tout-à-fait inutile, puisqu'il est possible de récolter tous les mois des pommes de terre nouvelles. Le point le plus élevé et par conséquent le moins chaud, où j'ai vu cultiver les pommes de terre, se trouve dans la proximité de l'Antisona; c'est la ferme de Pinantura, qui possède une température moyenne de 11°; c'est, je crois, la limite de la culture avantageuse. J'ai mangé, lors de mon ascension au volcan d'Antisona (c'était dans les premiers jours du mois d'août 18 1), des pommes de terre qui avaient été plantées au commencement de novembre. Il s'ensuit que sous l'influence d'une température constante de 11° leur culture avait exigé 273 jours.

La pomme de terre demande pour mûrir un temps d'autant plus long que sa culture a lieu sous une température moins élevée.

	Jours.		Temp. moy.		
A Bechelbronn en 1836..	167	×	18,2	=	3039
id., résultat moyen.	184	×	15,5	=	2852
A Santa-Fé de Bogota...	200	×	14,7	=	2900
A Pinantura..........	273	×	11,0	=	3000

Je terminerai en appelant l'attention des physiologistes sur un fait qui semble leur avoir échappé. C'est qu'il est des plantes, et toutes celles des tropiques sont dans ce cas, qui naissent, vivent et se reproduisent sous une température uniforme. En Europe et dans l'Amérique

septentrionale une plante annuelle est soumise pendant le cours de son existence à des influences climatériques extrêmement variées. Le froment, par exemple, germe à 6° ou 8°, sa végétation à peu près suspendue pendant l'hiver, se ranime en mars ou en mai, sous un degré de chaleur égal à celui sous lequel la germination a eu lieu. En avril et mai la température s'élève graduellement de 10° à 18°.

L'épi se développe et parvient à sa maturité sous l'influence d'une chaleur qui atteint quelquefois 24° à 25°.

Entre les tropiques tout se passe différemment. La germination du froment, comme sa maturité, se réalise sous un degré de chaleur qui reste le même pendant toute la durée de la culture. A Santa-Fé le thermomètre indique 14°,7 à l'époque des semailles comme à l'époque de la moisson.

On se tromperait grandement si l'on croyait que les céréales qui supportent en Europe une chaleur de 20 à 24° doivent également réussir sous les climats tropicaux qui possèdent de semblables températures moyennes. Les céréales germent à la vérité sous les plus fortes chaleurs équinoxiales; MM. Colin et Edwards ont d'ailleurs prouvé, par une suite d'expériences intéressantes, que le froment peut germer à une température encore plus élevée, mais alors la plante talle considérablement, et l'épi ne se forme pas.

Je crois pouvoir fixer les limites de température au delà desquelles le froment cesse d'être cultivé avantageusement dans les Cordillières à 13° et 18°, à 24° sa culture est impossible. J'ai connu une personne à Cartago (temp.

moyenne 24°,4), qui a fait de vains efforts pour faire épier quelques touffes de froment.

Le maïs est de toutes les plantes équinoxiales celle qui possède la zone de végétation la plus large. Il donne d'abondantes récoltes à des températures constantes qui varient de 27°,5 à 14°. On conçoit donc comment cette plante peut réussir dans les étés des climats européens. En Alsace il germe à 15°, et il subit dans le cours de sa culture une chaleur de 20° à 23°.

En Europe la pomme de terre est mise en terre à une température de 10 à 15°; elle supporte en juin et juillet une chaleur qui s'élève dans quelques circonstances à 24°. En Alsace la température moyenne de sa culture est de 16 à 19°. C'est donc une chose fort remarquable de voir entre les tropiques ce tubercule ne réussir que très imparfaitement dans les localités qui ont une température constante de 18°. Cultivée à ce degré de chaleur la pomme de terre est peu farineuse, et possède une saveur sucrée très prononcée. Les meilleures qualités se récoltent sur les plateaux dont la température ne dépasse pas 15°.

La plupart des légumes de l'Europe végètent comme les céréales sous la chaleur modérée et constante des hautes régions des tropiques; mais il est des plantes qui ne s'accommodent nullement de cette uniformité de température. Les arbres fruitiers d'Europe, quoi qu'en disent les habitans des Cordillières, ne se sont pas naturalisés dans leurs montagnes, bien qu'ils aient été plantés là où viennent admirablement bien les céréales. Le pommier, le pêcher, l'abricotier fleurissent et végètent vigoureusement sur les plateaux de Bogota et de Quito, mais leurs fruits ne parviennent jamais sur l'arbre à une com-

plète maturité; si on les place dans une atmosphère plus chaude on n'obtient pas de résultats plus favorables; ainsi ces arbres qui fleurissent d'ailleurs à une température assez basse (5 à 11°), exigent pour la maturité de leurs fruits, un degré de chaleur bien supérieur à celui qui est suffisant pour entretenir leur végétation.

J'ai résumé dans un tableau les faits que j'ai exposés dans ce travail; ces faits ont pour objet d'établir qu'il existe, entre la durée de la culture d'une même plante, sous des climats différens, et la température sous l'influence de laquelle la végétation s'accomplit, une relation constante. Pour les végétaux cultivés sur les divers étages des Cordillières, cette relation paraît incontestable; dans un mémoire particulier je me propose de la démontrer pour les cultures de la canne à sucre, de l'indigo et du bananier. Les observations que j'ai recueillies en Alsace et aux États-Unis d'Amérique tendent à faire croire que cette relation se vérifie également sous la zone tempérée. Mais je suis le premier à reconnaître que ces observations ne sont peut-être pas assez nombreuses pour l'admettre définitivement, et mon principal but en les publiant, a été d'appeler la discussion sur ce sujet intéressant de météorologie agricole.

PLANTES.	LOCALITÉS.	Température moyenne annuelle de la localité.	Époque à laquelle la végétation a commencé.	Époque de la récolte.	Jours écoulés pendant la culture.	Température moyenne pendant la culture.	Produit du temps par la température moyenne.	REMARQUES.
Froment d'hiver	Bechelbronn (Alsace)	9,8	1 mars	16 juillet	137	14,8	2138	Résultat de 1836.
Froment d'hiver	Bechelbronn	9,8	1 mars	10 août	162	13,5	2185	Résultat moyen.
Froment d'hiver	Paris	10,6	1 mars	1 au 15 août	160	13,4	2144	
Froment d'hiver	Kingston (Am. du N.)	12,1	1 avril	1 août	122	17,2	2098	
Froment d'hiver	Cincinnati (Am. du N.)	12,2	1 mars	10 août	132	15,4	2035	
Froment	Santa-Fé de Bogotà (Amérique du Sud)	14,7	1 mars	25 juillet	147	14,7	2161	Résultat de 1824.
Froment d'été	Bechelbronn	9,8	15 mars	25 juillet	131	15,8	2075	Résultat de 1836.
Froment d'été	Bechelbronn	9,8	1 avril	15 août	136	15,3	2081	Résultat moyen.
Froment d'été	Kingston	12,1	1 mai	15 août	106	19,5	2067	
Orge d'hiver	Bechelbronn	9,8	1 mars	1 juillet	122	13,8	1784	Résultat de 1836.
Orge d'hiver	Bechelbronn	9,8	1 mars	15 juillet	136	12,5	1778	Résultat moyen.
Orge	Cumbal près Quito	10,7	1 juin	mi-novembre	168	10,7	1798	Haut. au dess. de la mer, 3200 m.
Orge	Santa-Fé de Bogotà	14,7	1 mars	1 juillet	122	14,7	1795	Haut. au dess. de la mer, 2600 m.
Orge d'été	Bechelbronn	9,8	1 mai	1 août	92	19,0	1748	Résultat de 1836.
Orge d'été	Kingston	12,1	1 mai	1 août	92	18,9	1759	
Maïs	Bechelbronn	9,8	1 juin	1 octobre	122	20,0	2440	Résultat de 1836.
Maïs	Paris	10,6	mi-mai	1 novembre?	169	15,2	2569	
Maïs	Marmato (Amér. mér.)	21,0	septembre	janvier	122	20,6	2518	
Maïs	Santa-Fé de Bogotà	14,7	»	»	160	14,7	2610	Durée de la culture, 6 mois.
Maïs	Vallée de la Magdalena (Amérique)	27,0	1 juillet	1 octobre	92	27,0	2484	
Maïs	Kingston	12,1	1 juin	1 novembre	122	21,5	2620	
Maïs	Mississipi (Louisiane)	17,8	1 mars	1 juillet	122	20,4	2489	
Pommes de terre	Bechelbronn	9,8	1 mai	15 octobre	167	18,2	3039	Résultat de 1836.
Pommes de terre	Bechelbronn	9,8	1 mai	1 novembre	184	15,5	2852	Résultat moyen.
Pommes de terre	Santa-Fé de Bogotà	[illegible]	mi-décembre	1 juillet	200	[illegible]	[illegible]	
Pommes de terre	Pi[illegible] près Quito	[illegible]	[illegible]	1 [illegible]	275	[illegible]	[illegible]	

Sur l'Origine de la Glace qu'on trouve au fond des Rivières;

PAR M. GAY-LUSSAC.

M. Arago a réuni dans l'Annuaire pour l'an 1833 les principales observations qui ont été faites sur l'existence de masses de glace au fond des rivières. Il en résulte qu'on ne rencontre jamais de glace au fond des eaux tranquilles, si ce n'est par accident, comme, par exemple, lorsqu'un glaçon adhérent à une pierre se détache du bord d'une rivière et s'immerge; mais qu'il est au contraire constant que dans les rivières d'un cours rapide on rencontre fréquemment, adhérentes aux roches, aux cailloux, aux herbes même, des masses spongieuses de glace, formées d'aiguilles irrégulièrement entrelacées, et dans lesquelles s'enfonce facilement la rame du batelier.

De ce fait établi par de nombreuses observations, M. Arago donne l'explication suivante :

« Qui ne sait, dit cet illustre savant, que pour hâter « la formation des cristaux dans une dissolution saline, « il suffit d'y introduire un corps pointu ou à surface « inégale; que c'est autour des aspérités de ce corps que « les cristaux prennent principalement naissance et re- « çoivent de prompts accroissemens? Eh bien! tout le « monde peut s'assurer qu'il en est de même des cristaux « de glace; que si le vase où doit s'opérer la congélation

« présente une fente, une saillie, une solution de con-
« tinuité quelconque, la fente, la saillie, la solution de
« continuité deviendront comme autant de centres au-
« tour desquels les filamens d'eau solidifiée se groupent
« de préférence.

« Mais ce que nous venons de dire, n'est-ce pas pré-
« cisément l'histoire de la congélation des rivières? On
« n'en doutera guère, je pense, si l'on se rappelle que
« la congélation ne s'opère jamais sur le lit même, que
« là où il se trouve des roches, des cailloux, des pans
« de bois, des herbes, etc.

« Une autre circonstance qui semble pouvoir aussi
« jouer un certain rôle dans le phénomène, c'est le
« mouvement de l'eau. A la surface, ce mouvement est
« très rapide, très brusque; il doit donc mettre empê-
« chement au groupement symétrique des aiguilles, à
« cet arrangement polaire sans lequel les cristaux, de
« quelque nature qu'ils soient, n'acquièrent ni régula-
« rité de forme, ni solidité; il doit briser souvent les
« noyaux cristallins, même à l'état rudimentaire.

« Le mouvement, ce grand obstacle à la cristalli-
« sation, s'il existe au fond de l'eau comme à la sur-
« face, y est du moins très atténué. On peut donc
« supposer que son action y contrariera seulement la
« formation d'une glace régulière ou compacte, mais
« qu'il n'empêchera pas qu'à la longue une multitude
« de petits filamens ne se lient les uns aux autres confusé-
« ment, et de manière à engendrer cette espèce de glace
« spongieuse à travers laquelle M. Hugi enfonçait si ai-
« sément les rames de son bateau.

« Parvenu à ce terme, le lecteur demandera peut-

« être pourquoi je ne présente pas ce qui précède comme « l'explication complète de la formation du *grund-eis* « des Allemands, des *glaces de fond* de nos mariniers. « Voici ma réponse :

« Nous manquons encore d'observations *qui prouvent* « que nulle part cette espèce de glace ne se montre avant « que la température de la totalité du liquide ne soit « descendue à zéro.

« Il n'est pas certain que les petites parcelles gelées, « flottantes sur le liquide, dont M. Knight fait mention, « et qui peuvent avoir acquis par le contact de l'air, du « moins à leur surface supérieure, une température fort « au dessous de zéro, ne jouent pas dans le phénomène « un rôle important que j'ai totalement négligé : le rôle, « par exemple, d'aller refroidir les cailloux qui cou- « vrent le lit de la rivière, lorsque les courans les en- « traînent jusque-là. Ne serait-il pas même possible que « ces filamens flottans fussent les élémens principaux « de la future glace spongieuse. »

Ainsi M. Arago admet que lorsque toute la masse d'eau est parvenue à la température uniforme de zéro, ce sont les roches, les cailloux, les herbes qui déterminent la congélation de l'eau à leur surface, de la même manière qu'un corps pointu ou rugueux, introduit dans une dissolution saline, hâte la formation et l'accroissement des cristaux autour de ses aspérités. Cependant, M. Arago a soin d'avertir qu'il ne présente pas cette explication comme complète, et il appelle de nouvelles observations. Il n'a fallu rien moins que cet aveu pour me déterminer à hasarder une autre explication de l'origine de la glace au fond des rivières.

Je ne crois pas parfaitement exacte la comparaison entre la formation de la glace au fond des rivières et la cristallisation d'une dissolution saline par l'intervention d'un corps rugueux. Je remarquerai d'abord qu'un corps étranger introduit dans une dissolution saline, qu'une fente, une aspérité au vase qui la contient, que l'agitation, n'en déterminent la cristallisation que lorsqu'elle est *sursaturée*. Il est bien vrai qu'alors les cristaux se forment de préférence sur les aspérités du vase et sur les corps étrangers qui sont introduits dans la dissolution; mais il ne l'est pas moins que lorsqu'elle est exactement saturée, ces mêmes aspérités, ces même corps étrangers, sont tout-à-fait impuissans pour déterminer la cristallisation. Il y a plus; il arrive très souvent que le corps étranger qui provoque la cristallisation d'une dissolution sursaturée, au moment où il y est brusquement plongé, ne l'aurait pas provoquée s'il eût préexisté dans la dissolution et ne l'eût pas empêchée de parvenir à un état de sursaturation. C'est que la sursaturation, qui consiste dans un équilibre instable des molécules salines, dû à leur inertie, s'opérant par degrés insensibles, n'est pas troublée par la présence du corps étranger, par le vase lui-même qui la renferme, et où ne manquent assurément pas des accidens de toute espèce; tandis que l'intromission brusque du corps étranger rompra cet équilibre instable et déterminera la cristallisation.

L'eau maintenue liquide au dessous de zéro peut être comparée à une dissolution saline sursaturée; la comparaison est même si exacte qu'il serait inutile de chercher à l'établir. Mais dans quelles circonstances l'eau se

maintient-elle liquide au dessous de zéro? peut-on les reproduire facilement ?

On doit l'avouer, ces circonstances ne sont réalisées que difficilement par le physicien. Il faut que l'eau soit purgée d'air ; qu'elle soit à l'abri de toute agitation dans une boule à ouverture capillaire ou dans un vase sous une couche d'huile ; il faut qu'on n'y laisse tomber ni la plus petite parcelle de glace, ni la poussière la plus légère. L'eau d'une rivière agitée, roulant sur du sable, sur des cailloux, tenant des corps en suspension, charriant d'innombrables petits glaçons, froissant l'air, écumant, présente-t-elle ces conditions d'une congélation suspendue? Assurément non ; aussi l'eau d'une rivière rapide, exposée à un air froid et charriant des glaçons, est-elle constamment à zéro dans toute sa masse, à la surface comme au fond.*

Supposons cependant que l'eau puisse être conservée liquide d'une petite fraction de degré au dessous de zéro. La congélation de l'eau ne pourra avoir lieu par l'influence d'un corps étranger, d'un caillou par exemple, que de l'une des deux manières suivantes : ou bien la congélation se fera par couches successives autour du caillou, à mesure que l'eau froide viendra le frapper, et dans ce cas, la glace sera *compacte* ; ou bien la congélation, commencée par l'influence du caillou, se propagera rapidement dans toute la masse de l'eau, et produira une infinité de cristaux rudimentaires de glace, comme on le voit dans la cristallisation subite d'une dissolution saline sursaturée. Ces cristaux rudimentaires, bien loin d'ailleurs de se précipiter et de s'agglomérer sur le corps qui aurait déterminé la cristallisation, se-

raient entraînés ou portés à la surface de l'eau par la différence de leur densité à celle du liquide, qui est d'environ un onzième. Mais si l'on veut admettre qu'ils se précipitent sur le corps qui a déterminé leur formation, leur ténuité, en quelque sorte pulvérulente, donnerait encore à leur masse une apparence compacte que n'ont point les glaces spongieuses du fond des rivières.

L'adhérence des aiguilles de glace, soit entre elles, soit au lit des rivières, est encore une circonstance qui n'a pas assez fixé l'attention; mais la discussion en serait ici prématurée, et je vais essayer mon explication de la formation des glaces spongieuses.

L'existence de ces glaces suppose que la température des fonds sur lesquels elles se forment soit entretenue exactement à zéro, et conséquemment que l'eau soit convenablement refroidie à sa surface et que le mouvement en mêle constamment les couches supérieures avec les couches inférieures. Si, en effet, l'eau était dans un repos parfait, pendant que la surface serait gelée, le fond pourrait être maintenu au dessus de zéro, soit par suite du maximum de densité de l'eau qui a lieu vers + 4°, soit par communication de la chaleur de la terre à l'eau. Dès lors la glace ne pourrait point se former ou se maintenir sur le lit des rivières; et puisque la glace s'y forme et s'y maintient, il est nécessaire que le mouvement de l'eau soit assez rapide pour en mêler continuellement toute la masse et en maintenir la température à zéro. Aussi est-il bien reconnu par de nombreuses observations que les glaces spongieuses ne se rencontrent point dans les eaux tranquilles, mais bien dans celles qui ont un mouvement rapide.

Dans ses observations sur la glace spongieuse du Rhin,

M. Fargeau, professeur de physique à la faculté de Strasbourg, a fait l'observation très importante que la glace qu'il a vu se détacher du lit même du Rhin et se porter à sa surface, s'est trouvée absolument semblable aux innombrables glaçons que le fleuve charriait alors. Voudrait-on supposer que cette glace a donné origine aux glaçons? mais cela n'est pas soutenable; car de pareils glaçons se rencontrent sur un grand nombre de rivières, là même où il ne se forme pas de glace spongieuse. Je dirai au contraire que les petits glaçons charriés par les rivières rapides, dans le temps de grands froids, sont la véritable origine des glaces spongieuses, et je vais chercher à établir cette opinion comme la plus probable.

D'abord le fait de petits glaçons ou aiguilles de glace, charriés à la surface des rivières rapides, me paraît trop bien établi pour m'y arrêter, je l'accepte comme incontestable. Si l'on suit d'un œil attentif un glaçon assez gros pour ne pas le perdre de vue, on le voit flottant sur l'eau unie, peu agitée; mais est-il entraîné d'un mouvement rapide sur de l'eau ondulée, rencontre-t-il un tourbillon, il est submergé et ne reparaît que plus tard sur la surface de l'eau, lorsque le courant l'abandonne. L'immersion, on le conçoit, est d'autant plus facile que le glaçon a moins de masse; un très gros résiste au courant qui engloutit le petit. Le glaçon, une fois saisi par le courant, est entraîné dans la profondeur de l'eau, tant que sa force ascensionnelle due à sa moindre densité est plus petite que celle du courant. Ou bien, s'il se rencontre un obstacle dans l'eau, le glaçon peut être appliqué contre cet obstacle par l'impulsion du courant, et rester quelques instans dans cet état d'équi-

libre instable avant de reprendre le fil de l'eau ou remonter à sa surface (1).

Mais s'il est facile de concevoir l'immersion des glaçons par l'impulsion d'un courant descendant, comment expliquer leur adhérence soit entre eux, soit aux pierres du fond des rivières? Si je ne m'abuse, cela est très aisé.

Rappelons-nous que les glaçons flottans et les glaces spongieuses ne se montrent que par des froids rigoureux de 8 à 10 degrés au moins. Pendant les observations de M. Fargeau sur les glaces spongieuses du Rhin, le thermomètre était même à — 14°. Or, dans une pareille circonstance on ne peut se refuser à admettre que la surface supérieure des petits glaçons, continuellement frappée par un air aussi froid, et la partie adjacente de leur masse, doivent être au dessous de zéro. Que les glaçons soient maintenant immergés et poussés contre un obstacle. De mille glaçons immergés, un seul peut-être sera retenu contre l'obstacle; les autres continueront à voguer, alternativement élevés à la surface de l'eau et submergés. Quant au glaçon qui aura été arrêté dans sa course, il faut le voir appliqué par sa surface froide contre l'obstacle qui l'aura retenu; pendant ce temps, qui peut être très court, la lame d'eau intermédiaire, d'une minceur extrême aux points d'adhérence, se congèle par l'excès du froid du glaçon et le lie puissamment à l'obstacle. C'est ainsi que les cailloux, les rochers, les herbes, se

(1) Si l'on pouvait admettre dans quelques circonstances un très léger refroidissement de la surface de l'eau au dessous de zéro, on concevrait l'immersion de la lame refroidie, comme celle du glaçon, et par là pourraient être expliqués quelques cas de congélation autres que ceux des glaces spongieuses; par exemple celui d'une glace compacte autour d'un caillou.

couvriront de petites aiguilles de glace; qu'à celles-ci en adhéreront de nouvelles, toujours confusément, mais trop volumineuses pour s'être formées sur place et pour s'arranger symétriquement, d'après les lois de la cristallisation. Telle enfin sera l'origine de ces masses de glace spongieuse, qui croîtront jusqu'à ce que leur puissance ascensionnelle les fasse se séparer entre elles ou se détacher du lit même de la rivière et les porte à la surface de l'eau.

L'explication que je viens de donner de l'adhérence des glaçons, soit entre eux, soit avec le corps étranger qui leur sert de support, me paraît tout-à-fait naturelle; mais, si elle était contestée, je pourrais l'appuyer d'une expérience qu'il serait facile de répéter. Qu'on prenne, par exemple, des pois qui auront été tenus quelque temps à un froid de quelques degrés, puis qu'on les jette dans un vase contenant de l'eau à la température exacte de zéro. Ces pois, arrivés au fond du vase, adhéreront bientôt soit avec le fond, soit entre eux, par suite de la congélation de l'eau qu'ils auront déterminée aux points de contact, et le vase pourra être retourné sans qu'ils s'en détachent.

L'explication que je viens de donner de la formation de la glace spongieuse satisfait très bien à l'observation que cette glace augmente successivement de volume sans devenir jamais plus compacte. C'est que, en effet, la température de l'eau est maintenue constamment à zéro par le mélange continuel de toutes ses parties, et qu'après la congélation d'une très petite quantité d'eau, immédiatement après l'immersion des glaçons, on ne voit plus de cause naturelle de leur accroissement.

On conçoit enfin facilement pourquoi on ne rencontre

pas de glace spongieuse dans les eaux dormantes. D'une part, il n'y a plus de cause d'immersion des glaçons ; de l'autre, la température du fond de l'eau n'est plus maintenue exactement à zéro, et les glaçons ne pourraient pas y contracter d'adhérence.

En résumé, je donne pour origine aux glaces spongieuses qu'on rencontre sur le lit de quelques rivières d'un cours rapide, les petits glaçons sans nombre qu'elles charrient à leur surface par des temps très froids, et dont je suppose que la surface qui touche l'air est un peu au dessous de zéro.

La submersion des glaçons a lieu par le courant même qui les entraîne dans ses mouvemens.

Leur adhérence, soit avec les corps étrangers qui couvrent le lit des rivières, soit entre eux, est déterminée par la congélation de la lame d'eau aux points de contact due au plus grand froid des glaçons ; et leur permanence, au fond de l'eau, sans d'autre accroissement que celui de leur nombre, s'explique par la constance de la température de l'eau à zéro ; laquelle ne saurait elle-même avoir lieu qu'à la faveur d'un courant suffisamment rapide.

Recherches sur le Déplacement qu'éprouve l'Echelle des Thermomètres à mercure;

PAR J. N. LEGRAND.

Le déplacement du zéro dans les thermomètres à mercure est un fait constaté par plusieurs physiciens : mais il me semble qu'on ignore encore et le temps nécessaire

pour qu'il s'effectue, et la grandeur qu'il peut atteindre, et les circonstances dont il dépend. Depuis bientôt un an (j'ai commencé le 15 février 1836), j'ai fait sur ce sujet un grand nombre d'observations qui pourront être utiles aux physiciens. Les thermomètres dont je me suis servi proviennent tous du même artiste, de M. Bunten, que tous les physiciens connaissent; ils sont au nombre de soixante, dont trente ont été construits dans le courant de l'année pour être soumis à diverses épreuves, et les trente autres datent de différentes époques antérieures. Pour ne pas fatiguer inutilement l'attention du lecteur, voici sans long commentaire les faits que j'ai observés :

1° Le déplacement du zéro s'effectue sur des thermomètres laissés dans un lieu de température constante comme sur ceux exposés aux variations atmosphériques, et il paraît suivre le même progrès, quand les instrumens sont pareils ;

2° Le déplacement du zéro atteint sa limite de grandeur après un temps qui varie un peu d'un instrument à un autre, mais qui ne paraît pas excéder quatre mois ; en effet, je l'ai trouvé le même sur les instrumens faits depuis quatre mois, depuis un an, depuis quatre ans et depuis dix ans ;

3° Le déplacement n'est pas exactement le même pour des thermomètres construits en même temps par la même personne ; mais la différence paraît moins tenir à la forme du réservoir qu'à la nature du verre, peut-être à son épaisseur et au recuit plus ou moins fort qu'il éprouve dans les manipulations qui suivent l'ébullition du mercure ;

4° Dans les thermomètres dont le réservoir est en verre, le déplacement varie entre $\frac{3}{10}$ et $\frac{5}{10}$ de degré centi-

grade ; la moyenne pour les thermomètres en *verre* que j'ai observés donne 0°,35 ; mais dans les thermomètres dont le réservoir est en *cristal* ou en verre tendre dit *émail*, le déplacement est généralement nul. Si je m'en tenais aux cinq thermomètres en cristal dont j'ai moi-même pris le zéro, je dirais que le déplacement est absolument et non pas généralement nul ; mais en passant en revue vingt autres thermomètres dont M. Bunten avait anciennement pris le zéro, il s'en est trouvé deux dont l'échelle a paru déplacée d'un quart de degré pour l'un et d'un demi degré pour l'autre, sans qu'on puisse dire si c'est une erreur d'observation ou l'effet d'une nature différente de cristal ;

5° Le déplacement ne s'opère pas d'un mouvement uniforme, et c'est immédiatement après la construction de l'instrument qu'il est le plus rapide ; mais il s'opère toujours avec assez de lenteur pour qu'il soit très difficile d'apercevoir les progrès d'un jour à l'autre. Si M. Gourdon, de Genève, a observé le contraire, il faut que cela tienne à quelque particularité dans sa manière d'opérer ;

6° Lorsque le déplacement du zéro est effectué, si l'on chauffe le thermomètre jusqu'à l'ébullition du mercure, et qu'on le laisse refroidir dans l'air, le zéro retombe au point où il était immédiatement après la construction du thermomètre, mais il remonte à la longue comme la première fois ;

7° Lorsqu'un thermomètre est chauffé jusque vers 300° et refroidi très lentement, comme on peut le faire au moyen d'un bain d'huile, le zéro remonte beaucoup plus qu'il n'aurait fait sans cela ; le déplacement augmente

avec la température qu'on fait subir à l'instrument et avec la lenteur du refroidissement ; mais ces deux circonstances restant les mêmes, il n'augmente pas par une seconde, ni une troisième, ni une quatrième épreuve. Un thermomètre à réservoir de cristal, chauffé et refroidi de la même manière, éprouve aussi un déplacement dans son échelle, mais un peu moindre que s'il était en verre.

Pour rendre le refroidissement plus lent, le bain d'huile qui contenait les réservoirs de mes thermomètres, était lui-même enfoncé dans un bain de sable. Dans une série d'expériences où la température n'a pas dépassé 290° C., le déplacement produit a été 1°,4 pour un réservoir de verre, et 1°,2 pour un réservoir de cristal. (La vitesse moyenne du refroidissement était 1/2 degré par minute entre 290° et 280° ; un 1/2 degré entre 280° et 250°, et 2 degrés entre 250° et 200°.) Or, le premier thermomètre, laissé à l'air libre pendant un temps suffisant, aurait éprouvé un déplacement d'environ 0°,3 ; il reste donc 1°,1 pour l'effet du recuit qu'on lui a fait subir. Jusqu'à présent, on a peu d'observations de hautes températures assez précises pour que ce déplacement ait une importance notable : mais il en aurait, si le même thermomètre était employé, sans vérification, pour constater des températures moins élevées.

8° Un thermomètre qui a été recuit à 300°, comme on vient de le dire, n'éprouve plus aucun déplacement dans son échelle, quand il est laissé à l'air pendant un temps quelconque.

9° Un thermomètre ayant été recuit à 300°, si on le chauffe jusqu'à l'ébullition du mercure et qu'on le laisse refroidir dans l'air, le zéro redescend, mais non pas jus-

qu'au point où il était immédiatement après la construction. En le recuisant de nouveau jusqu'à 300°, le zéro remonte de suite au point où il était déjà parvenu ; si on le laisse sans le recuire, il remonte un peu, mais jamais jusqu'au point où le recuit le ferait arriver.

10° Lorsque la température à laquelle on recuit un thermomètre est notablement moindre que 300°, le déplacement qui en résulte pour le zéro est moindre, et il se peut que cela n'arrête pas celui qui se serait opéré de lui-même avec le temps.

11° Le déplacement du zéro a lieu pour un thermomètre ouvert comme pour un thermomètre d'où on a chassé l'air, soit qu'on abandonne l'instrument à lui-même ou qu'on le fasse recuire dans l'huile, mais peut-être est-il un peu moindre que pour un thermomètre où on a fait le vide.

Le déplacement du zéro ne saurait être attribué à l'exhaussement du mercure provenant du dégagement de l'air, comme plusieurs physiciens l'ont pensé, puisqu'il n'a pas lieu avec le cristal aux températures communes et qu'on ne l'empêche pas en laissant le thermomètre ouvert ; il est nécessairement dû à un rétrécissement du réservoir. La pression de l'air n'influe que peu ou point sur ce rétrécissement ; c'est donc à un travail propre du verre qu'il faut l'attribuer. On peut croire que ce travail du verre est lié à la trempe que lui imprime un refroidissement prompt ; mais il est singulier que ce travail n'existe pas pour le cristal comme pour le verre, quoiqu'ils se trempent aussi bien l'un que l'autre. J'ai cherché si un recuit de 300° avait quelque influence sur les anneaux colorés produits par la lumière polarisée traversant des plaques

de verre et de cristal trempés : mais je n'ai pu en apercevoir aucune, les anneaux m'ont paru les mêmes après qu'avant le recuit.

Paris, 30 janvier 1837.

Sur les Ecailles de nature inorganique produites par les Plantes de la famille des Plumbaginées;

PAR M. HENRI BRACONNOT.

Les utricules des végétaux renferment quelquefois des cristaux nombreux de formes variées auxquels on a donné le nom de raphides. M. Turpin vient de faire connaître dans la pulpe des feuilles de plusieurs espèces de *Caladium* des organes fort remarquables, analogues aux précédens en ce qu'ils participent comme eux du règne organique et du règne inorganique; leur forme est celle d'un grain d'avoine; on leur a donné le nom de biforines, parce qu'ils sont percés d'une bouche à chaque extrémité. Chacun de ces petits appareils renferme plusieurs centaines de longues aiguilles cristallines extrêmement déliées, qui, dans de certaines circonstances, sont vomies successivement sous la forme de brillantes aigrettes, par l'une ou l'autre des deux ouvertures de la biforine, qui, comme une petite pièce de canon, fait un mouvement de recul à chaque décharge, comme nous nous sommes divertis à le vérifier.

Ce gisement de cristaux dans le tissu des plantes m'a

rappelé une matière inorganique que j'ai eu occasion d'observer sur la plupart des plantes de la famille des plumbaginées. Ce sont de petites écailles blanches souvent si nombreuses qu'elles donnent à la plante une couleur glauque ou blanchâtre et la rendent rude au toucher. Examinées à la loupe elles paraissent irrégulières en leurs bords, et munies à leur centre d'un court pédicule renflé au sommet, ce qui leur donne l'apparence d'un petit champignon parasite implanté dans le tissu de la plante, ou d'une pierre précieuse enchâssée dans le chaton d'une bague. Ces petites écailles se laissent écraser sur l'ongle comme le feraient des parcelles pierreuses ayant peu de cohésion.

Examinées au microscope elles n'offrent aucune structure cristalline et paraissent formées par l'agglomération d'une multitude de petits globules parfaitement transparens, lesquels, bien qu'en apparence de nature inorganique, semblent pourtant, à raison de leur forme sphérique, avoir été soumis aux lois de l'organisation.

Ces petites écailles se dissolvent avec effervescence dans les acides affaiblis, ce qui fournit un moyen facile de les séparer complétement de la plante où elles sont enchâssées.

J'ai placé dans un petit entonnoir de verre des feuilles et de jeunes rameaux de *taxanthema monopetala*, recueillis dans un jardin, et les ai arrosés à différentes reprises avec de l'acide muriatique affaibli; après ce lavage les parties de la plante ont perdu leur couleur blanchâtre et laissaient voir sur toute leur surface des cavités remarquables qui indiquaient l'endroit où étaient implantées par leur pédicule les petites écailles rabot-

teuses qui les tapissaient. La liqueur paraissait tenir en suspension des parcelles extrêmement ténues, lesquelles, examinées au microscope, offraient des utricules qui avaient peut-être servi d'enveloppe aux globules transparens, dissous dans l'acide muriatique affaibli. Cette liqueur évaporée à sec a laissé un résidu salin, attirant fortement l'humidité de l'air, qui a été repris par l'eau. La liqueur n'était point sensiblement troublée par l'ammoniaque; mais l'oxalate de cette base y a formé un précipité abondant d'oxalate de chaux, et la liqueur séparée de ce dernier n'a donné avec la potasse que quelques indices de la présence de la magnésie.

Les petites écailles disséminées sur le *taxanthema monopetala* sont donc formées presque en totalité de carbonate de chaux. On les retrouve en plus ou moins grande quantité sur les tiges et les feuilles des espèces suivantes : *taxanthema echioides, axillaris, linifolia, scabra, ocymifolia, reticulata, suffruticosa, pruinosa, aphylla, mucronata, speciosa.* J'avais déjà reconnu le carbonate de chaux dans l'enveloppe testacée des graines de quelques plantes de la famille des borraginées; mais sa présence dans l'intérieur des végétaux, de même que celle du carbonate de potasse, ne me paraît pas démontrée, malgré l'assertion émise dans des ouvrages d'ailleurs fort recommandables, dans lesquels on considère ces sels comme existant dans toutes les plantes. Sans doute le carbonate de chaux se trouve dissous en plus ou moins grande quantité dans les eaux communes, mais en arrivant par les racines dans l'intérieur des plantes il y rencontre presque toujours un acide plus ou moins développé, d'où on peut conclure que ce carbonate de chaux

est décomposé au profit de la plante avec dégagement d'acide carbonique qui contribue aussi à la nutrition.

J'ai retrouvé les mêmes points écailleux de carbonate de chaux sur toutes les espèces du genre *plumbago*, qui me sont tombées entre les mains; tels que les *plumbago zeylanica*, *auriculata*, *scandens*, *rosea*. J'ai de plus remarqué que le suc de ces plantes est parfaitement neutre; cette particularité peut expliquer la sécrétion, ou si l'on veut, l'exsudation du carbonate de chaux à leur surface.

Afin de m'assurer s'il n'existe pas quelques relations entre ces écailles calcaires et les autres principes fixes de la plante, j'ai exposé au feu dans un creuset de platine de jeunes rameaux chargés de feuilles du *taxanthema monopetala*, et j'ai obtenu une cendre différente en effet de celles que fournissent la plupart des végétaux, car elle a donné avec l'eau une lessive qui a laissé après son évaporation à siccité un résidu presque entièrement formé de sulfate de potasse et d'un peu de chlorure de potassium; mais sans aucun indice d'alcali libre, comme l'a indiqué un papier rougi par le tournesol, lequel mis en contact avec ce résidu et un peu d'eau, n'a point sensiblement changé de couleur. La portion de la cendre insoluble dans l'eau était formée d'une assez grande quantité de sulfate de chaux, de carbonate de magnésie, de phosphate de chaux, et seulement d'une très petite quantité de carbonate de chaux, abstraction faite de celui des écailles du même sel qui tapissait la plante. Au surplus il y a long-temps que Vauquelin avait remarqué que le *salsola soda*, qui croît aux bords de la mer, diffère des autres végétaux en ce qu'il ne contient ni chaux ni potasse, mais en revanche une grande quantité

de magnésie et du carbonate de soude (1). Les plantes de la famille des plumbaginées pourraient bien se trouver dans le même cas, puisqu'elles habitent aussi les bords de la mer et les steppes salées de tous les pays.

Nancy, le 1[er] février 1837.

Essai sur l'Action du Chlore sur la Liqueur des Hollandais et sur quelques Ethers;

PAR M. A. LAURENT.
Ancien élève de l'École des Mines.

des combinaisons organiques que j'ai dressé à l'aide de ma théorie, j'ai intercalé divers composés hypothétiques, et principalement dans la série de l'éthérine. Désirant confirmer par l'expérience une partie de ces hypothèses, j'ai essayé l'action du chlore sur plusieurs combinaisons éthérées, comme la liqueur des Hollandais, l'éther hydrochlorique, l'acétate de méthylène, etc... Ces corps étant assez coûteux, je n'en ai préparé qu'une petite quantité; mais ils sont tellement volatils qu'en faisant agir le chlore sur eux l'acide hydrochlorique qui se dégageait en a entraîné la plus grande partie, et ne m'a pas laissé assez de produits pour les examiner avec soin : aussi je ne donne une partie de ce travail que comme un essai qui laisse beaucoup à refaire.

Action du chlore sur la liqueur des Hollandais.

Dans une note que j'ai publiée sur le chlorure d'aldé-

---

(1) Ce n'est pas du carbonate de soude que contient le *salsola soda*, mais de l'oxalate de soude que la calcination transforme en carbonate. (G. L.)

hydène, j'ai donné le nom de chloréthérise et d'hydrochlorate de chloréthérise à deux combinaisons inconnues, et j'ai indiqué le moyen dont on pourrait se servir pour les obtenir ; mais il fallait pour cela préparer d'abord le chlorure d'aldéhydène gazeux et faire agir ensuite sur lui alternativement le chlore et la potasse. Comme il m'eût été trop difficile de faire de pareilles manipulations sur ce gaz, j'ai pris une autre route qui devait me conduire au même but.

Après avoir préparé de la liqueur des Hollandais, je l'ai introduite dans un petit appareil à boules de M. Liebig, et j'y ai fait passer un courant de chlore sec et lavé. J'ai conduit l'opération avec beaucoup de lenteur le premier jour, pendant lequel il s'est dégagé constamment de l'acide hydrochlorique. La liqueur s'est colorée en jaune par un excès de chlore dissous et non combiné, qui ne réagit pas de suite : car lorsqu'on chauffe un peu, le chlore se dégage et la liqueur devient incolore, quoiqu'elle continue encore à céder de l'hydrogène au chlore qu'on y fait ensuite passer. Le second jour j'ai fait marcher l'opération un peu plus vite, et en chauffant légèrement la liqueur devenue moins volatile. Au commencement du troisième jour il se dégageait encore de l'acide hydrochlorique ; vers le milieu de la journée, j'ai aperçu dans le tube de l'appareil quelques paillettes cristallines carrées ; présumant que c'était du chloride carbonique, et désirant obtenir le composé qui doit immédiatement le précéder, j'ai arrêté le courant de chlore.

J'ai distillé plusieurs fois de suite la liqueur que j'ai obtenue, afin de chasser le chlore et l'acide hydrochlorique qu'elle retenait en dissolution, et j'ai mis de côté la

première et la dernière portion qui renfermaient un peu de matière cristalline. Le produit intermédiaire est incolore et plus dense que l'eau ; il possède une odeur aromatique particulière ; il brûle avec une flamme verte et fuligineuse ; il est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther ; il se volatilise sans décomposition. Sous tous ces rapports il ressemble à la liqueur des Hollandais : cependant il est moins volatil. Mais ce qui l'en distingue principalement, c'est l'action que la potasse caustique en morceaux exerce sur elle. Si on chauffe légèrement, une réaction très vive se manifeste, la température s'élève et il se dégage une nouvelle huile accompagnée d'une odeur excessivement forte qui rappelle celle qui se répand pendant la défécation du sucre de betteraves. En portant le récipient sous mes narines, j'ai reçu une secousse aussi forte que celle qu'on éprouve en respirant de l'ammoniaque concentrée.

Ce liquide, soumis à l'analyse, m'a donné sur

$0^{gr},422$			
$0^{gr},221$	d'acide carboniq. renferm.	carbone...	0,06034
$0^{gr},049$	d'eau »	hydrogène	0,00548
		chlore...	0,35618
			0,42200

Ce qui donne pour cent

		Calculé.	Trouvé.
C^8	305,72	14,55	14,30
H^4	25,00	1,18	1,30
Cl^8	1770,56	84,27	84,40
	2101,28	100,00	100,00

Cette formule est celle de l'hydrochlorate de chloréthérise, car on peut l'écrire ainsi :

$$C^8 H^2 Cl^6 + H^2 Cl^2.$$

Elle rend bien compte de sa formation ; la liqueur des Hollandais ayant pour formule $C^8 H^6 Cl^2 + H^2 Cl^2$, on voit que 4 atomes d'hydrogène ont été enlevés dans ce radical et remplacés par 4 atomes de chlore.

L'acide hydrochlorique placé au delà du radical, doit être, suivant ma théorie, enlevé par la potasse : c'est ce que j'ai fait voir plus haut. Mais craignant que cette réaction énergique, dans laquelle j'avais eu un léger dépôt de charbon, n'ait altéré, comme à une température rouge, le radical que je voulais obtenir, j'ai fait bouillir ce qui me restait d'hydrochlorate avec une dissolution de potasse caustique dans l'alcool, puis j'y ai versé de l'eau qui en a précipité une huile qui avait la même odeur que celle obtenue par la potasse solide. La dissolution aqueuse précipitait abondamment par le nitrate d'argent. La nouvelle huile est incolore, plus pesante que l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; elle est volatile sans décomposition et brûle avec une flamme verte. Je n'en avais pas assez pour en faire l'analyse, mais comme elle renferme du chlore, je présume que sa composition se laisserait représenter par cette formule $C^8 H^2 Cl^6$ qui est celle du radical chloréthérise.

La série hypothétique que j'ai donnée se trouve donc presque entièrement confirmée par l'expérience ; il n'y manque que deux termes, le chloréthérèse et le chloréthérise ; mais comme on connaît leur hydrochlorate, je

suis persuadé qu'on les obtiendra en traitant ces derniers par la potasse.

J'avais trop peu des cristaux dont j'ai parlé plus haut pour m'assurer si c'était réellement du chloride carbonique. M. Caillat, professeur de chimie à Grignon, me remit peu de temps après une substance cristallisée qu'il avait obtenue en épuisant l'action du chlôre sur la liqueur des Hollandais, à l'abri des rayons solaires. En l'examinant, je lui ai trouvé toutes les propriétés du chloride carbonique; et en comparant sa forme avec celle des cristaux que j'avais obtenus, je les ai trouvées semblables.

Ainsi, par l'action du chlore sur l'hydrogène bi-carboné, on obtient successivement la liqueur des Hollandais, l'hydrochlorate de chloréthérèse, et enfin le chloride carbonique. Il est très probable qu'on passe aussi sur l'hydrochlorate de chloréthérèse, placé après la liqueur des Hollandais. Ces réactions nous donnent l'explication des difficultés qui se sont élevées sur la nature de cette dernière liqueur. On sait que pendant sa préparation il se dégage toujours un peu d'acide hydrochlorique : ce qui a porté plusieurs chimistes à conclure que la liqueur des Hollandais ne pouvait pas se représenter par une combinaison de chlore et d'hydrogène bi-carboné, malgré les travaux de MM. Gay-Lussac et Dumas qui tendaient à prouver le contraire. Le dégagement d'acide hydrochlorique est dû ici, comme dans la préparation du chlorure de naphtaline, à la formation de plusieurs chlorures moins hydrogénés. La présence de cet acide dans la préparation du chlorure de benzine tient probablement à la même cause.

Présumant que l'éther hydrochlorique donnerait nais-

$0^{gr},523$ de matière chauffés au rouge avec de la chaux caustique m'ont donné par le nitrate d'argent un précipité de chlorure qui pesait 1,320, et renfermait 0,325 de chlore, ce qui donne pour cent 62,1. Ces nombres peuvent conduire à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^{12}.......	458,52	20,6	20,5
H^{6}.......	37,40	1,7	1,7
Cl^{6}.......	1328,00	59,7	62,1
O^{4}.......	400,00	18,0	15,7
	2223,92	100,0	100,0

Cette analyse donne plus de deux centièmes de chlore en excès sur le résultat calculé, et aurait par conséquent besoin d'être répétée sur une matière très pure; j'avais trouvé néanmoins qu'elle donne quelque probabilité à la manière dont je représentais le chloral, car la formule $C^{12}\ H^{6}\ Cl^{6}\ O^{4}$ peut s'écrire ainsi : $C^{8}\ H^{2}\ Cl^{4}\ O^{3} + C^{4}\ H^{2}\ Cl^{2} + H^{2}\ O$. Elle est analogue à celle de l'acétate de méthylène $= C^{8}\ H^{6}\ O^{3} + C^{4}\ H^{4} + H^{2}\ O$, et elle fait voir que dans ce dernier 4 atomes d'hydrogène ont été enlevés à l'acide acétique et remplacés par 4 atomes de chlore, et que le méthylène a perdu 2 atomes d'hydrogène et gagné 2 atomes de chlore. Si la formule $C^{12}\ H^{6}\ Cl^{6}\ O^{4}$ était exacte, il serait singulier de voir qu'en partant d'un point de vue faux je sois arrivé au résultat prévu. Si j'étais plus certain de la composition de ce corps, je le nommerais chloroacétate de chlorométhylase. Je crois devoir lui donner, en attendant que son analyse soit vérifiée, un nom insignifiant, celui de chloryle.

J'ai fait voir qu'en traitant le chloryle par la potasse, on obtenait un nouveau composé huileux. Je ne puis donner que peu de détails sur ses propriétés, car je n'en ai pas eu assez pour l'étudier; il est plus pesant que l'eau, dans laquelle il est insoluble. L'alcool et l'éther le dissolvent; la potasse caustique ne l'attaque pas : on peut le distiller sans l'altérer.

$0^{gr},412$	de ce composé m'ont donné		
$0^{gr},388$	d'acide carboniq. renfermant	carbone..	0,107
$0^{gr},100$	d'eau	» hydrogène	0,011
		chlore ...	0,294
			0,412

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

		Calculé.	Trouvé.
C^4	152,86	25,14	25,9
H^2	12,48	2,05	2,9
Cl^2	442,64	72,81	71,2
	607,98	100,00	100,0

qui est celle du radical chlorométhylase que j'ai admis dans le chloryle. J'ai dit plus haut qu'en traitant ce dernier par la potasse on obtenait le chlorométhylase, du chlorure et probablement du formiate de potasse. On aurait en effet :

$$\overbrace{(C^8 H^2 Cl^4 O^3 + C^4 H^2 Cl^2 + H^2 O)}^{\text{Chloryle.}} + 4 KO = 2 Cl^2 K + \underbrace{2 (C^4 H^2 O^3 + O K)}_{\text{Formiate.}} + C^4 H^2 Cl^2.$$

Si le chloral avait pu se former avec l'éther acétique,

sance à la même série, j'en ai introduit quelques grammes dans un flacon haut et étroit ; j'ai rempli celui-ci de chlore et je l'ai fermé ; d'heure en heure j'ouvrais le flacon et je le remplissais de nouveau de chlore ; mais la grande quantité d'acide hydrochlorique qui se dégageait chaque fois que j'ouvrais le flacon, a fini par entraîner presque tout l'éther qu'il renfermait. J'espère recommencer cette expérience en été, afin de voir si je n'obtiendrai pas du chloride carbonique.

Action du chlore sur l'acétate de méthylène.

J'ai admis dans la série de l'éthérène un acide hypothétique que j'ai nommé chloroacétique, et j'ai regardé le chloral comme un chloroacétate de chlorure de carbone, analogue à l'éther acétique. La formule que j'en ai donnée était basée sur ce que je croyais, d'après les expériences de M. Dumas, que l'alcool avant de se transformer en chloral se change d'abord en éther acétique. M. Liebig, dans un mémoire récent, vient de prouver que l'alcool ne donnait, par l'action du chlore, de l'éther acétique que lorsqu'il n'était pas absolu ; il a de plus inutilement tenté de transformer ce dernier éther en chloral. Lorsque j'ai essayé l'action du chlore sur l'acétate de méthylène, je ne connaissais pas le dernier travail de M. Liebig, et désirant appuyer l'existence de l'acide chloroacétique, je voulais faire avec l'acétate de méthylène un composé analogue au chloral, composé qui devait se représenter par une combinaison d'acide chloroacétique avec le méthylène ou avec un radical dérivé chloruré. Je fis en conséquence passer très lentement

un courant de chlore dans l'acétate de méthylène, et j'arrêtai l'opération lorsque je ne vis plus d'acide hydrochlorique se dégager. Lorsque la liqueur était déjà fortement saturée, j'ai remarqué que, dans l'obscurité, chaque bulle de chlore qui arrivait était phosphorescente, quoique alors il n'y eût aucun dégagement de chaleur sensible. J'ai distillé la liqueur que j'ai obtenue, et j'ai rejeté les premières portions qui renfermaient deux liquides superposés ; j'ai recueilli à part le reste, et je l'ai distillé plusieurs fois jusqu'à ce que son point d'ébullition fût à peu près constant. Le liquide rectifié est incolore, plus pesant que l'eau dans laquelle il est insoluble ; l'alcool et l'éther le dissolvent ; il bout vers 145° et distille sans altération. La potasse caustique en dissolution dans l'eau l'attaque facilement ; la liqueur devient brune, et il se dégage une vapeur qui pique les yeux et dont la saveur est sucrée ; il se forme en même temps une huile particulière, et la dissolution aqueuse renferme du chlorure de potassium, et si je n'ai pas été induit en erreur, du formiate de potasse ; car après en avoir séparé le chlore par un excès de nitrate d'argent, il s'est formé par l'ébullition dans une capsule une couche grisnoirâtre ayant un brillant métallique.

J'ai analysé par l'oxide de cuivre, l'acétate de méthylène, traité par le chlore, et j'ai obtenu sur $0^{gr},435$ de matière :

0,323	d'acide carboniq. renferm.	carbone	0,0893
0,067	d'eau »	hydrogène ..	0,0074
		chlore et oxig.	0,3383
			0,4350

sition de l'éther acétique, et elle est parfaitement d'accord avec ma théorie : car $C^8 : Cl^6 + O :: C^8 : H^8$.

Je donne un nouveau tableau des combinaisons chlorurées de l'éthérène et du méthylène, renfermant les nouveaux corps qui ont été découverts depuis la publication de mes premières tables.

Ethérène..........	$C^8 H^8$	
Hydrochlorate.....	$C^8 H^8$	$+ H^2 Cl^2$
Chloréthérase......	$C^8 H^6 Cl^2$	
Hydrochlorate.....	$C^8 H^6 Cl^2$	$+ H^2 Cl^2$
Chloréthérise.......	$C^8 H^4 Cl^4$	inconnu
Hydrochlorate......	$C^8 H^4 Cl^4$	$+ H^2 Cl^2$
Chloréthérèse......	$C^8 H^2 Cl^6$	inconnu
Hydrochlorate.....	$C^8 H^2 Cl^6$	$+ H^2 Cl^2$
Chloréthérose......	$C^8 Cl^8$	
Chloride éthérosiq..	$C^8 Cl^8$	$+ Cl^4$
Chloral...........	$C^8 Cl^6 O$	$+ H^2 O$
Brômal...........	$C^8 B^6 O$	$+ H^2 O$
Iodal.............	$C^8 I^6 O$	$+ H^2 O$
Acide chloracétique.	$C^8 H^2 Cl^4 O + O^2$	inconnu.
Méthylène.........	$C^4 H^4$	
Hydrochlorate.....	$C^4 H^4$	$+ H^2 Cl^2$
Chlorométhylase...	$C^4 H^2 Cl^2$	
Chloracét. (chloryle)	$C^4 H^2 Cl^2$	$+ C^8 H^2 Cl^4 O^3 + H^2 O$
Chlorométhylèse...	$C^4 Cl^4$	inconnu
Hydrochlorate.....	$C^4 Cl^4$	$+ H^2 Cl^2$
Hydrobrômate.....	$C^4 Cl^4$	$+ H^2 Br^2$
Hydriodate	$C^4 Cl^4$	$+ H^2 I^2$
Hydrosulfate......	$C^4 Cl^4$	$+ H^2 S$
Brômoforme......	$C^4 Br^4$	$+ H^2 Br^2$
Iodoforme........	$C^4 I^4$	$+ H^2 I^2$

Toutes les réactions que présentent ces composés sont d'accord avec ma théorie ; on y voit continuellement des corps de la série $C\,H$ se transformer en d'autres corps appartenant à la même série. Je me conforme donc toujours à certains principes que j'ai posés, et je n'imagine pas pour chaque corps une théorie particulière. De plus, toutes les formules à deux membres représentent les réactions et sont semblables à celles de la chimie minérale. Enfin j'ai indiqué d'avance l'existence de quelques uns de ces composés et les moyens de les préparer. J'ajouterai encore que j'ai intercalé dans mes anciennes tables un composé inconnu que j'ai nommé *méthylide*, composé qui devait être neutre et analogue à l'aldehyde ou à l'acétal ; je lui avais assigné pour formule $C^4\,H^2\,O + H^2\,O$. M. Grégory vient de découvrir un nouveau composé qui a été analysé par M. Kan ; sa formule $=$ $C^4\,H^5\,O^{3/2} = C^4\,H^5\,O^{1/2} + H^2\,O$; il appartient par ses réactions à la série de méthylène ; c'est le correspondant de l'acétal ; car la formule de celui-ci $= C^8\,H^7\,O^{4/2} + H^2\,O$. Je pourrais encore ajouter que j'avais représenté l'essence d'eau-de-vie de pommes de terre comme un alcool ayant pour formule $C^{20}\,H^{20} + H^4\,O^2$. Ce point de vue vient récemment d'être mis hors de doute par M... On m'objectera, peut-être, que la formule brute $C^{20}\,H^{24}\,O^2$ avait fait penser à beaucoup d'autres personnes avant moi qu'elle indiquait que l'essence était un hydrate. Mais je demanderai ce qui l'avait fait soupçonner : la simplicité des nombres, me répondra-t-on. Eh bien, ce qui a guidé les chimistes dans ce cas est précisément ce qui m'a servi de point d'appui dans toutes mes théories.

Sur l'Ozockérite de la montagne de Zietrisika, en Moldavie;

PAR M. J. MALAGUTI,

Chimiste attaché à la manufacture royale de porcelaine de Sèvres.

M. Al. Brongniart me chargea dans le temps d'examiner si de la cire fossile de la montagne de Zietrisika donnée au Muséum d'histoire naturelle par M. Félix Bonjour était identique avec celle qui avait été étudiée en 1833 par M. Magnus, et en 1836 par M. Schrotfer.

Par la simple analyse de ce corps j'aurais pu conclure qu'il y avait identité parfaite, si des différences frappantes entre des caractères essentiels, tels que la densité, le point de fusion et d'ébullition, ne m'eussent engagé à être plus réservé dans mes conclusions. C'est pour expliquer ces différences que j'ai entrepris une étude approfondie de l'échantillon qu'on m'a confié, et que je suis parvenu à remarquer quelques faits qui me semblent mériter d'être connus.

M. Magnus a étudié un échantillon de la même cire fossile que M. Meyer de Bucharest fit connaître pour la première fois à l'assemblée de Breslau. Il en a conclu que sa composition se rapproche de beaucoup de celle du gaz oléifiant, car il l'a trouvée composée de 13,15 hydrogène, 85,75 carbone, et que, malgré son apparente homogénéité, elle doit être un mélange de plusieurs matières différentes.

M. Schrotfer s'est occupé plus tard de la cire fossile, et sous le rapport chimique il s'est limité (1) à en faire l'analyse, et à observer que par la distillation, elle donne une huile, d'abord d'une jaune clair, puis plus foncé, qui se fige en une masse d'un brun sale, un peu grasse, avec une odeur désagréable, qui se rapproche du goudron de bois : mais il l'a étudiée très soigneusement sous le rapport physique. Il en a donné une description fort exacte; il a relevé le phénomène de dichroïsme qui se présente soit dans la masse de la cire, soit dans ses dissolutions ; il en a déterminé la densité = 0,953 à + 15°, le point de fusion à peu près pareil à celui de la cire des abeilles + 62 environ, et le point d'ébullition en vase clos = + 210.

L'ozockérite ou cire fossile de la montagne de Zietrisika a une structure foliacée, et une cassure conchoïdale à éclat nacré : la masse, en couches épaisses, est translucide, et présente un fond rouge brun à reflet verdâtre avec des taches jaunes qui proviennent de quelques lamelles détachées : en couches minces, elle a une couleur brune, ou brune jaune : si on observe attentivement un petit fragment, on voit qu'il est parsemé de petits points plus foncés. La consistance est un peu plus grande que celle de la cire des abeilles ; elle a une légère odeur de pétrole ; par le frottement, elle entame le doigt, comme la résine : broyée dans un mortier, elle s'électrise positivement, et dégage une odeur qui rappelle celle de l'aloës succotrin; approchée de la flamme d'une bougie, elle

---

(1) Je ne connais de ce travail que ce qui a été publié dans la *Bibliothèque universelle* de Genève, cahier de mai 1836.

fossiles, je donnerai l'analyse élémentaire de celle de Zietrisika faite par l'oxide de cuivre. Ce n'est qu'après deux analyses manquées que je suis parvenu à surmonter toutes les difficultés que présente l'analyse de la cire fossile; difficultés avouées par tous ceux qui s'en sont occupés avant moi. J'ai très bien réussi, en me servant d'un tube de verre de 20 pouces, dont le tiers environ était rempli de poussière de planures de cuivre grillées, mêlée avec des fragmens de cire fossile, dont la quantité ne dépassait jamais trois décigrammes : le reste du tube contenait un mélange à parties égales de planures de cuivre grillées et d'oxide de cuivre provenant de la calcination du nitrate. Pour enlever l'eau hydroscopique d'une si grande quantité d'oxide de cuivre, j'ai fait plusieurs fois le vide dans le tube à + 120° : enfin j'ai fait marcher si lentement la combustion, que chaque analyse a duré environ deux heures et demie.

Matière, 0,212.

I.	Acide carbonique.	0,661 =	carbone....	86,21
	Eau...........	0,262 =	hydrogène..	13,71
				99,92

Matière, 0,289.

II.	Acide carbonique.	0,901 =	carbone....	86,20
	Eau...........	0,369 =	hydrogène..	14,16
				100,36

Matière, 0,300.

III.	Acide carbonique.	0,931 =	carbone...	85,80
	Eau...........	0,371 =	hydrogène.	13,98
				99,78

Moyenne.

Carbone..........	86,07
Hydrogène........	13,95
	100,02

Cette composition se rapproche beaucoup de celle trouvée par M. Magnus, et se confond avec celle trouvée par M. Schrotfer.

L'ozockérite est très peu attaquée par l'alcool, mais cependant elle l'est en quelque manière : aussi ai-je essayé le traitement par cet agent, dans le but de comparer la partie dissoute avec celle qui reste indissoute.

Une partie d'ozockérite broyée a été traitée par 200 parties d'alcool bouillant, densité = 0,814. Par le refroidissement il y a eu un dépôt floconneux blanc sans aspect cristallin : ce dépôt desséché et fondu avait une couleur moins foncée que celle de l'ozockérite également fondue; il était fusible à + 75°, et sa densité à + 20° était = 0,845.

Un second traitement alcoolique a produit un dépôt blanc un peu moins abondant, qui fondu était un peu plus foncé que le dépôt précédent, fusible à + 78, et dont la densité à + 20 était 0,852.

Cette progression dans le point de fusion et dans la densité m'a fait penser que l'ozockérite est réellement composée de plusieurs matières qui sont inégalement attaquées par l'alcool. J'ai donc cru nécessaire de continuer les traitemens alcooliques, jusqu'à ce qu'il y eût identité du point de fusion et de densité entre le produit et le résidu.

C'est au quatorzième traitement que j'ai rencontré cette identité exprimée par un point de fusion égal à + 90°; une densité égale à 0,957 à 17,5, et un point d'ébullition vers + 300°.

Le résidu fondu était absolument inodore, et il était beaucoup plus foncé que le produit qui avait une teinte jaune d'or : ainsi pour plus de clarté, je nommerai *ozockérite brune* le résidu du traitement alcoolique, et *ozockérite jaune* le produit du même traitement.

La composition élémentaire de l'*ozockérite brune* est à peu près la même que celle de l'ozockérite naturelle.

Matière, 301.

I.	Acide carbonique...	936 =	carbone....	85,98
	Eau..............	383 =	hydrogène..	14,12
				100,10

Matière, 285.

II.	Acide carbonique..	884 =	carbone....	85,76
	Eau.............	363 =	hydrogène..	14,13
				99,89

Comme il est évident que l'*ozockérite jaune* est un mélange, j'ai jugé inutile d'en faire l'analyse.

Si on réfléchit sur ces expériences, on est porté à faire quelques hypothèses qui peuvent expliquer les différences qui existent entre la cire fossile examinée par M. Schrötter et la cire fossile de Zietrisika qui forme le sujet de ce travail.

Le traitement alcoolique a mis en évidence l'existence dans l'ozockérite de deux ou plusieurs matières de densité et de fusibilité inégales. L'analyse élémentaire de

l'ozockérite, et d'une des matières qui la composent (l'*ozockérite brune*), a fait voir d'un autre côté que la composition des différentes matières dont est formée l'ozockérite est la même : si donc on admet que ces différentes matières peuvent se mélanger en proportions variables, on s'expliquera aisément pourquoi malgré la différence de fusibilité, de densité et d'ébullition entre la cire fossile examinée par M. Schrotfer, et la cire de Zietrisika, on leur trouve néanmoins la même composition élémentaire. D'ailleurs ce qu'on sait depuis longtemps sur la composition des bitumes, rend extrêmement probable que la cire fossile de Moldavie n'est qu'un mélange à proportions variables de différentes matières du même ordre.

La manière dont l'ozockérite de Zietrisika se comporte avec certains agens puissans, tels que les alcalis, les acides, le chlore, etc., etc., m'a fait penser que le seul moyen d'ajouter à l'histoire chimique de ce corps, c'est de le soumettre à l'action de la chaleur et d'en étudier les résultats.

C'est dans des tubes de verre de la longueur de 9 pouces environ, fermés à une extrémité soufflée en boule, et recourbés en angle aigu à un tiers de leur longueur, que j'ai distillé l'ozockérite. Je n'ai pas préféré de me servir de petites cornues ordinaires, car la distance du fond à la courbure du col n'est pas assez grande pour empêcher que, malgré tous les soins, une partie d'ozockérite ne distille sans être décomposée. L'appareil a été chauffé avec une lampe à alcool de manière à entretenir constamment une ébullition lente et tranquille. Le produit de la distillation se compose de matières gazeuses, liquides et

solides. 100 parties d'ozockérite ont donné par la distillation :

Fluides élastiques........	10,34
Matière huileuse.........	74,01
Matière solide cristalline...	12,55
Résidu charbonneux......	3,10
	100,00

Ces rapports ne sont pas toujours constans : il m'est arrivé qu'en distillant un fragment d'ozockérite, je n'ai obtenu que 10 pour 100 de matière cristalline, quoique les circonstances de la distillation fussent absolument les mêmes. Si à cette remarque on ajoute que l'*ozockérite jaune* donne toujours par la distillation plus d'huile que l'*ozockérite brune*, il paraîtra extrêmement probable que l'ozockérite naturelle soit un mélange à proportions variables d'*ozockérite brune* et d'*ozockérite jaune*.

Si on regarde avec une loupe l'huile qui distille au moment qu'elle se fige, on verra une multitude de paillettes qui se meuvent dans le liquide et qui servent de centre d'attraction à de nouvelles paillettes dont le nombre augmente au point de faire bientôt disparaître la fluidité.

En pressant entre des feuilles de papier brouillard l'huile figée, tant que le papier reste taché, on aura la matière cristalline d'un aspect nacré et gras. Par l'éther on peut enlever l'huile au papier.

Mais j'ai préféré le procédé suivant, pour arriver à une séparation nette de quelqu'un des élémens dont se

compose le produit de la distillation de l'ozockérite.

On met le produit de la distillation dans un vase qu'on puisse boucher hermétiquement; on y verse un excès d'éther, on ferme et on laisse en repos pendant 24 heures. Ce qui n'a pas été dissous au bout de ce temps, est recueilli sur un filtre, et desséché par la pression entre des feuilles de papier brouillard. Cette matière, je l'appelle *cire impure de l'ozockérite.*

On distille la moitié du volume de l'éther filtré, et on expose à une évaporation spontanée l'autre moitié restante. Il y aura bientôt un dépôt de *cire impure,* qu'on sépare par filtration : le liquide filtré après avoir encore donné un nouveau dépôt de *cire impure*, prend l'aspect d'une huile transparente et foncée en rouge-brun, que je nommerai *huile de l'ozockérite.*

L'*huile de l'ozockérite* est rouge-brun par transparence, vert-poireau par réflexion, fétide; mais par une longue exposition à l'air, elle perd en grande partie sa fétidité : elle brûle avec une flamme fuligineuse qui devient blanche et pure si on la fait brûler à l'aide d'une mèche circulaire dans une cheminée plus large et plus haute que les cheminées des lampes ordinaires. Cette huile, exposée à une température de 8 à + 12°, se fige en une masse traversée par une multitude de lames brillantes de paraffine. Par l'alcool, ou mieux par l'acide sulfurique, on peut isoler des quantités de ce dernier produit. Un peu d'acide sulfurique versé dans l'huile de l'ozockérite la décolore, en prenant lui-même une teinte rouge foncée : l'huile décolorée qui surnage l'acide sulfurique laisse précipiter des lames de paraffine, même à la température ordinaire 16 à + 18°. Les dissolu-

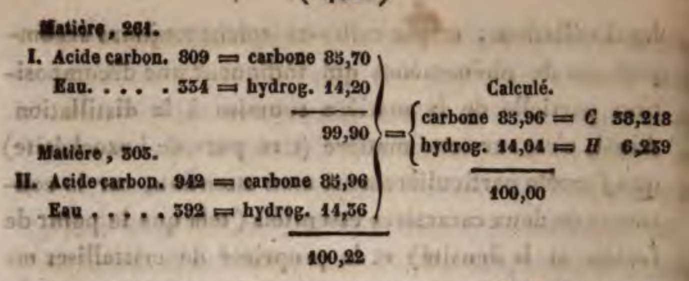
tions alcooliques ou éthérées de cette huile sont rouges par transparence, et vert-poireau par réflexion. C'es peut-être dans cette huile que se trouve la matière qui est la cause du dichroïsme de l'ozockérite. Soumise à la distillation, elle donne d'abord un liquide huileux jaune-paille transparent : plus la distillation avance, plus le liquide qui distille est coloré, moins transparent et plus riche en parafine : enfin il devient rouge, et est accompagné de vapeurs blanches de parafine. Le liquide distillé, séparé de la paraffine par la congélation, et décoloré par l'acide sulfurique, brûle avec une flamme éclatante et très pure. D'après ces observations, il est évident que l'huile d'ozockérite a une très grande analogie avec l'huile que donnent les schistes bitumineux, et qu'elle est composée de plusieurs substances pyrogénées, et spécialement de parafine.

La *cire impure de l'ozockérite*, telle qu'on l'obtient après le traitement par l'éther du produit de la distillation de l'ozockérite naturelle, est d'un blanc sale, d'un éclat nacré, grasse au toucher, sent l'empyreume, fond en un liquide un peu rougeâtre entre + 75 et + 77, et distille au delà de + 300 à la manière de l'ozockérite; savoir, en donnant une huile qui se fige, en dégageant des gaz, et en laissant un résidu charbonneux. Si on traite l'huile figée par l'éther de la même manière qu'on a traité l'huile figée provenant de la distillation de l'ozockérite naturelle, on obtiendra une cire plus blanche, inodore, fusible à + 62 en un liquide à peine coloré. En répétant successivement les distillations et les traitemens éthérés, on parvient à avoir une cire dont le point de fusion et la densité restent les mêmes, quoiqu'on répète

les distillations, et que celles-ci soient toujours accompagnées de phénomènes qui indiquent une décomposition partielle de la matière soumise à la distillation. Ainsi, c'est sur cette matière (cire pure de l'ozockérite) que j'arrête particulièrement mon attention, car la constance de deux caractères essentiels (tels que le point de fusion et la densité) et la propriété de cristalliser me font croire que cette substance est un corps particulier.

La cire pure de l'ozockérite est blanche, à éclat nacré, translucide, inodore, insipide, fond à + 56 ou + 57 en un fluide incolore, qui se fige en une masse demi-transparente à cassure fibreuse et à consistance pareille à celle de la cétine; sa densité à + 17 centig. est = 0,904 : elle est peu soluble dans l'éther froid, très soluble dans l'éther bouillant, d'où elle précipite par le refroidissement en flocons amorphes; elle est soluble à chaud dans l'alcool absolu. La dissolution, en se refroidissant, se fige en une masse cristalline qui, comprimée entre les feuilles de papier brouillard, présente une couche composée de paillettes d'un nacré si éclatant, qu'il semble que ce soit de l'argent mat; elle distille à + 300 environ, en se décomposant en partie en gaz carburés inflammables, en huile contenant en dissolution de la paraffine, et en charbon. Débarrassée de son huile par la pression et les lavages à l'éther, elle est douée des mêmes caractères qu'avant la distillation.

Voici le résultat de son analyse faite par l'oxide de cuivre :



Matière, 261.

I. Acide carbon.	809	= carbone	85,70
Eau.	334	= hydrog.	14,20
			99,90

Matière, 305.

II. Acide carbon.	942	= carbone	85,96
Eau	392	= hydrog.	14,36
			100,22

= Calculé.

carbone	85,96	= C	38,218
hydrog.	14,04	= H	6,259
	100,00		

sa composition est donc la même que celle de la paraffine, du gaz oléfiant, du naphte de Perse, etc., etc.

Il est tout simple de supposer que cette substance, d'après son procédé de préparation, n'est autre chose que de la paraffine impure : c'est à cause de cette idée qui paraît si naturelle, et de l'impossibilité où je me trouve à présent de le démentir ou de le confirmer (ayant épuisé toute l'ozockérite, dont je pouvais disposer), que j'ai préféré lui donner un nom générique tel que celui de *cire de l'ozockérite*, plutôt que le nom de *paraffine*, qui aurait fait croire à la connaissance complète de ce corps. J'avoue cependant que je suis convaincu que la cire de l'ozockérite est un corps particulier et distinct de la paraffine, car j'ai distillé en deux fois 50 grammes d'ozockérite, c'est-à-dire la plus grande partie de mon échantillon, et chaque fois j'ai obtenu une matière solide qui, après certains traitemens, a présenté des propriétés et des caractères que rien n'a pu altérer par la suite; de plus, le résultat de deux analyses faites sur le produit de deux expériences distinctes, a été on ne peut plus uniforme. Mais tout en avouant ma conviction, j'avoue aussi que lorsqu'il s'agit d'annoncer d'une manière absolue l'existence d'un nouveau corps, il faut avoir fait des expériences bien plus nombreuses que celles

qu'une petite quantité de matière m'a permis de faire. Je laisse donc à ceux qui pourront disposer d'une assez grande quantité d'ozockérite naturelle le soin de préparer de la *cire pure d'ozockérite*, afin que sa véritable nature soit parfaitement constatée.

La manière dont la *cire pure de l'ozockérite* se comporte à la distillation ferait croire qu'elle est la véritable ozockérite débarrassée de toute impureté. En effet, si on fait abstraction de quelques produits colorés et fétides, qu'on obtient par la distillation de l'ozockérite naturelle (produits du reste qu'on pourrait ne pas obtenir, si l'on arrêtait la distillation à une certaine époque), on ne trouve pas de différence entre les produits pyrogénés de l'ozockérite et de la cire pure de l'ozockérite. Mais pour résoudre cette question, il faudrait isoler la cire pure de l'ozockérite, sans l'intervention d'une température élevée.

D'après tous ces faits, il paraît évident que l'ozockérite n'est qu'un mélange à proportions variables de différentes matières bitumineuses qui ne contiennent point d'oxigène et qui ont la même composition élémentaire, qui est celle de l'hydrogène bicarboné. Il paraît aussi évident que c'est à la variété de ces proportions qu'il faut attribuer la différence de quelques caractères entre l'ozockérite examinée par M. Schrotfer et l'ozockérite de la montagne de Zietrisika.

La cire fossile, ou ozockérite, est une substance assez intéressante pour les chimistes, car elle leur offre une source commode et abondante de paraffine, corps qu'on ne retire qu'en petite quantité de quelques autres huiles pyrogénées, et que la difficulté d'en avoir des quantités

considérables n'a permis de pousser son étude que jusqu'à son analyse élémentaire et à ses caractères physiques. En outre, la probable existence dans les produits pyrogénés de l'ozockérite, d'un corps isomère avec la paraffine, prête aux chimistes une occasion d'ajouter à l'histoire de l'hydrogène carboné un nouveau corps qui est intéressant à cause d'un certain rapprochement qui existerait entre ce corps et la paranaphtaline.

Si on parvenait à trouver en France des quantités considérables d'ozockérite, je ne doute pas que l'industrie ne tirât de cette matière de grands avantages. Si l'industrie française s'occupa, il y a quelques années, des schistes bitumineux pour appliquer à l'éclairage l'huile qu'ils donnent par la distillation et qui ne dépasse pas 20 pour 100 du poids de la matière, à plus forte raison s'occuperait-elle de l'ozockérite qui, par la distillation, en donne 74 pour 100, ne laisse que très peu de résidu et donne en outre 10 à 12 pour 100 d'une matière qui, une fois purifiée, peut être confondue avec la cire des abeilles (1).

Il y a quelque temps que MM. Joubert de Beaulieu et Desvaux ont signalé une substance minérale trouvée dans le département de Maine-et-Loire, et à laquelle a été donné le nom de naphteïne, à cause de son odeur de naphte. Par plusieurs de ses caractères, elle semble se rapprocher de l'ozockérite.

---

(1) Si on avait à exploiter l'ozockérite sous le point de vue industriel, on n'aurait qu'à la distiller, presser dans des sacs de toile le produit de la distillation pour en séparer l'huile. Le marc soumis à une nouvelle distillation et à une nouvelle pression, ensuite à un lavage à l'eau chlorurée, serait aussi blanc et aussi inodore que la cire blanche des abeilles.

Extrait des Mémoires et Notes de M. Payen sur les Oxidations Tuberculeuses du Fer.

Messieurs le maire et les ingénieurs de Grenoble ont annoncé, il y a quatre ans, l'existence de tubercules nombreux spontanément développés dans les conduits qui fournissent de l'eau à la ville. Ces sortes d'obstructions, quelques années seulement après la pose des tuyaux, avaient tellement diminué le passage, qu'il arrivait à peine la moitié de la quantité d'eau calculée nécessaire et obtenue dans l'origine.

On conçoit ce que présentait d'alarmant un tel état de choses : aussi réclamait-on, en le signalant à l'attention publique, le concours des savans pour en rechercher les causes et indiquer les moyens d'y remédier.

Plusieurs de nos chimistes répondirent à l'appel et s'empressèrent de fournir le tribut de leurs méditations.

Deux théories naquirent de ces débats ; voici comment fut amenée celle qui vient enfin de triompher.

On se rappelle qu'à cette époque M. Payen venait de soumettre à l'Académie des sciences un mémoire sur une propriété générale qu'il avait découverte dans toutes les solutions alcalines, de s'opposer à l'oxidation du fer. Ce mémoire fut approuvé par l'Académie sur le rapport de M. Thénard.

L'auteur ayant à cette occasion observé certaines particularités remarquables dans l'oxidation du fer, opérée sous l'influence d'une eau aérée, très légèrement alcaline,

n'hésita pas à assimiler l'énorme formation tuberculeuse de Grenoble aux effets analogues qu'il obtenait artificiellement, à volonté, dans son laboratoire.

Nous présenterons ici le résumé des faits qui ont servi de base et de preuves à la théorie en question, théorie confirmée d'ailleurs par les observations que MM. Vicat, Gaymard, Gras, Croret, Chaper, Corrèze et Breton ont faites sur les lieux.

Au delà des limites où la réaction alcaline des eaux aérées est trop faible pour préserver entièrement le fer, l'acier et la fonte de l'oxidation, le métal, attaqué d'abord par l'oxigène de l'air dissous, ne s'oxide qu'en certains points où des corps étrangers établissent des élémens de pile ; la production continuelle d'oxide, partant des mêmes points, détermine naturellement les excroissances appelées tubercules ferrugineux.

La fonte grise est plus attaquable que le fer doux et que la fonte blanche, en sorte que des fragmens de la première étant incrustés dans une plaque en tôle ou en fonte blanche, on voit la formation tuberculeuse partir desdits fragmens et s'accroître en tubercules volumineux dans le liquide ; des échantillons de ces produits ont été donnés par M. Payen à M. Becquerel et au laboratoire de M. Dumas à l'École polytechnique. On sait que les fontes moulées offrent naturellement des particules de fonte grise en contact avec des parties à l'état de fonte blanche.

L'addition d'une petite quantité de chlorure de sodium hâte tellement les effets précités, qu'ils commencent à se manifester en moins d'une minute, dans une solution saturée à la fois de sel marin et de carbonate de soude,

puis étendue de soixante-quinze fois son volume d'eau aérée.

Ces réactions produisent d'abord du protoxide de fer hydraté blanchâtre, qui reste très long-temps en cet état dans les parties en contact avec le métal ou avec l'oxide qui se forme et les repousse sans cesse.

L'auteur a trouvé ainsi le protoxide blanc hydraté persistant sur les parois des vases en verre à une distance de $0^m,1$ du point où il avait pris naissance sur le fer et d'où il avait été repoussé graduellement; les portions de la traînée tuberculeuse qui recouvrait le protoxide passaient du blanc au vert brun de plus en plus foncé, puis au jaune orangé dans les couches les plus superficielles, tournées vers la masse du liquide qui les baignait de toutes parts.

L'analyse de ces oxidations tuberculeuses, recueillies sur divers fragmens de fonte, a toujours donné les trois oxides ($Fe\,O$), ($Fe\,O, Fe^2\,O^3$), (Fe^2, O^3) en diverses proportions qui, séparées du métal, se convertissent rapidement, soit à l'air, soit dans l'eau, dans les deux derniers : la proportion du sesquioxide augmente de plus en plus; enfin il s'y trouve toujours aussi du carbonate de fer et de la silice : celle-ci provenant sans doute de l'oxidation du siliciure.

Lorsque les tubercules se sont produits dans une solution contenant du sel marin, il se forme en outre du chlorure de fer. L'eau contenant 0,002 de soude pure et 0,006 de chlorure de sodium, produit des oxidations plus circonscrites à leur point de départ; elles s'étendent en tout sens, sous formes vermiculaires ou très alongées, à

la surface des plaques métalliques et des parois des vases, se prolongeant même isolées dans le liquide.

Sur les parties où l'oxidation s'est développée, la fonte désagrégée contient une plus forte proportion de graphite, elle est devenue noirâtre et facile à entamer.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec les analyses que M. Berthier a faites des tubercules de Grenoble et des fontes altérées par l'eau de mer ; dans la première, il se fût sans doute rencontré plus de protoxide, comme le fait remarquer ce savant, si l'on avait pu les traiter au moment même où ils venaient d'être détachés des conduites.

Aujourd'hui l'on admet généralement, comme MM. les Commissaires de l'Institut (1) et avec MM. Gaymard et Vicat à Grenoble, Herschell au Cap, Prunelle à Vichy, Junker à Poullaouen, que la formation des tubercules est due à l'oxidation de la fonte. Aux divers faits précédemment cités à l'appui, et qui montreraient l'absence des tubercules, dans toutes les conduites en autres matières où passent les eaux de Grenoble, on doit ajouter l'impossibilité d'admettre la transformation du carbonate de fer dans l'eau aérée, en protoxide et en oxide magnétique : ce qui exclut la théorie dans laquelle on avait tenté d'expliquer ces formations par les dépôts et l'altération d'un carbonate ferrugineux entraîné dans les eaux.

Heureusement, tous les moyens qui tendent à préserver les conduites en fonte des tubercules, doivent augmenter la durée de la matière, en la faisant mieux résis-

---

(1) Voyez le rapport de MM. Becquerel et Dumas dans le *Compte rendu des séances*, n° du 6 février 1837.

ter en outre aux causes ordinaires de dépérissement. C'est ainsi que peuvent être doublement utiles soit l'enduit de chaux hydraulique, indiqué par MM. Vicat et Gaymard, soit l'huile de lin lithargirée, employée avec succès par M. Juncker dans les tubes en fonte des belles machines d'Huelgoat, et rendue pénétrante à l'aide d'une forte pression.

Des commissaires de l'Institut ont pensé qu'il serait intéressant pour la science de faire quelques recherches dans la vue d'interpréter la propriété que possèdent les solutions alcalines, de garantir de toute altération le fer et la fonte, tandis qu'en y ajoutant du sel marin, même en petites proportions, la faculté préservatrice cesse aussitôt.

Ayant pris un flacon à moitié rempli d'eau distillée, dans laquelle on avait dissous $\frac{1}{100}$ de potasse, on plongea dedans une lame en fer parfaitement polie et une lame d'or; à chacune de ces lames était fixé un fil de même métal, passant au travers du bouchon. Dix-huit mois après, le fer avait conservé son éclat, aucun tubercule ne s'était formé et tout annonçait que le métal n'avait éprouvé aucune altération appréciable.

Le fil d'or et le fil de fer furent mis en communication avec un multiplicateur à fil court; on obtint sur-le-champ une déviation de 35°, et l'aiguille aimantée, après avoir oscillé pendant quelque temps, se fixa de nouveau à 0°; en interrompant la communication et la rétablissant aussitôt, l'aiguille aimantée n'était plus déviée; si on laissait le circuit ouvert pendant un quart d'heure, puis qu'on le refermât, alors l'aiguille était chassée à 25°; après une interruption d'une demi-heure, la déviation

fut de nouveau portée à 35°. Cette expérience a été répétée un grand nombre de fois, et toujours avec le même succès. Le courant produit est donc le résultat d'une décharge semblable à celle de la bouteille de Leyde.

Ainsi, lorsque le fer est en contact avec de l'eau alcalisée, le métal prend peu à peu une charge d'électricité négative, et l'eau une charge d'électricité positive, comme s'il y avait réaction chimique entre eux. Ces deux électricités, malgré leur action attractive réciproque, restent en équilibre à la surface de contact qu'elles ne peuvent franchir : elles ne se recombinent que lorsqu'on établit la communication entre le fer et la solution, au moyen d'un fil d'or ou de platine. Il résulte de là que le fer rendu constamment négatif se trouve dans l'état le plus favorable pour ne pas se combiner avec l'oxigène de l'air qui se trouve dans la solution ; comment se fait-il qu'en ajoutant une petite quantité d'eau salée à l'eau alcalisée, on n'ait plus de décharges instantanées, mais bien un courant continu qui annonce que le fer est attaqué sans interruption ? Cet effet vient en partie de ce que les élémens du sel marin se séparent sous l'influence des états électriques du fer et de l'eau alcalisée : la réaction ainsi commencée continue ensuite.

Cette curieuse interprétation, donnée par les rapporteurs, offre une démonstration nouvelle du phénomène remarquable de la conservation des fers, fontes et aciers, dans les solutions suffisamment alcalines ; elle explique comment une trop faible proportion d'alcali, ou l'intervention d'un corps étranger altérable, produit les oxidations localisées, et par suite les excroissances tuberculeuses.

La cause si inquiétante d'abord de ces productions, jusqu'alors inconnues, n'est donc plus douteuse aujourd'hui, et l'ordre des moyens à employer pour les prévenir se trouve clairement indiqué; une expérience en grand assez prolongée doit nous apprendre quels seront en définitive les agens qu'on devra préférer pour atteindre ce but qui intéresse vivement la prospérité de nos forges, le succès des distributions d'eau dans les villes et des irrigations, prises d'eaux, aqueducs, etc., dans les campagnes.

Nouvelles Recherches sur le Chlorure combustible de Platine;

Par M. Will. C. Zeise (1).

Le chlorure combustible de platine se forme, comme je l'ai fait voir dans mon mémoire latin : *de Chlorido platino et alcohole vini sese invicem permutantibus*, 1830, dont on trouve une traduction dans les *Annales de Poggendorff*, t. xxi, p. 497, par l'action du deutochlorure de ce métal sur l'alcool. Mes recherches analytiques sur les combinaisons de ce corps avec le chlorure de potassium et celui d'ammonium me conduisaient à les considérer comme formées de 2 atomes de protochlorure

(1) Traduction par l'auteur de ce mémoire lu à la Société royale des Sciences de Copenhague le 20 janvier 1837.

de platine, avec 1 atome d'étherine ($C^4 H^8$) : en effet, bien que les quantités de platine qu'avait données l'analyse du composé contenant du chlorure de potassium, fussent toujours plus ou moins au dessous de celles qu'exigeait cette composition, et que les proportions du carbone et de l'hydrogène ne s'accordassent pas tout-à-fait avec elle, les différences ne me parurent pourtant pas si grandes qu'il ne fût pas permis de les attribuer, soit à la difficulté d'obtenir cette sorte de matière parfaitement pure, soit aux obstacles particuliers que présentent quelques parties de leur analyse; et je trouvais cette opinion justifiée par la circonstance que la combinaison du chlorure combustible avec le chlorure d'ammonium (laquelle il était plus facile d'obtenir exempte d'excès de sel ammoniacal, que cela n'avait lieu pour l'autre composé à l'égard du chlorure de potassium, et dont on peut extraire le platine immédiatement par la combustion), avait donné constamment ce métal dans un rapport convenable à la composition supposée, c'est-à-dire 56,16 pour cent; le calcul exigeant 56,35. Aussi cette théorie sur la composition de ce corps fut-elle adoptée par d'autres chimistes, et particulièrement par M. Berzélius, qui proposa en conséquence de le nommer chlorure de platine étheriné.

Mais quelques années après, M. Liebig, qui en annonçant mon travail sur ce corps avait suivi ma théorie, cherchait à faire prévaloir une autre hypothèse, d'après laquelle le chlorure combustible devait être considéré comme un composé d'éther, c'est-à-dire comme renfermant 2 atomes d hydrogène et 1 atome d'oxigène de plus que je n'avais supposé.

Le mémoire de M. Liebig, qui traite de ce sujet (1), tend à prouver que l'éther est un oxide d'un radical hypothétique nommé l'éthyle, et non pas, comme le supposent d'autres chimistes, une combinaison de l'étherine avec l'eau ; et l'on ne peut douter que M. Liebig ne se soit attaché aux réflexions sur le chlorure combustible que pour voir si sa composition ne s'accorderait pas avec la théorie qu'il avait adoptée sur la constitution de l'éther et de l'alcool.

En relisant dans cette intention mon mémoire, M. Liebig crut déjà trouver dans mon propre travail des preuves que le composé de platine devait contenir de l'éther, et non pas seulement de l'étherine. J'ai moi-même, dit-il, déclaré que le sel soigneusement desséché donnait dans mes expériences de l'humidité, lorsqu'il fut exposé à un degré de chaleur qui en opérait la destruction ; et il ajoute, comme sa propre observation, que l'humidité ne paraît être guère que de l'eau. Prenant ensuite partout la moyenne des quantités qu'avait données mon analyse, il trouve que les résultats s'accordent très bien avec la théorie que le composé contient de l'éther ; de sorte qu'en considérant le composé comme une combinaison d'étherine, j'avais moi-même supposé mon analyse moins exacte qu'elle n'était. Enfin, il déclare que la combinaison du chlorure combustible avec le chlorure de potassium est la seule qu'on obtienne assez pure pour une analyse exacte ; mais M. Liebig laisse le lecteur incertain si c'est l'expé-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XXXI, p. 321.

rience qui l'a conduit directement à ce résultat, ou s'il le suppose, parce que la combinaison du chlorure combustible avec le chlorure d'ammonium, et celle avec l'ammoniaque, ont donné le platine dans un rapport qui ne s'accorde qu'avec la théorie qui regarde le chlorure combustible comme un composé d'étherine.

§ II.

Bien que je puisse en quelque sorte me croire flatté par l'exactitude qu'on attribuerait peut-être au premier abord à mes expériences, ainsi que par les expressions obligeantes de M. Liebig à ce sujet, je fus pourtant aussitôt porté à douter de la justesse de son opinion. En effet je n'ai pas dit, moi, comme le pense M. Liebig, que l'on ne peut avoir le chlorure double combustible de platine et de potassium à l'état anhydre; on trouve, il est vrai, dans la traduction de mon mémoire un passage qui lu séparément pourrait donner cette opinion; mais en le comparant avec d'autres endroits du même paragraphe, déclarant que le sel bien desséché ne m'a jamais donné de l'humidité par sa destruction au moyen de la chaleur, on voit facilement que ce passage doit être une erreur du traducteur (1).

Quant aux résultats que donnent les moyennes des quantités trouvées par l'expérience, il faut observer qu'ils ne sont pas si concluans qu'on peut le croire,

(1) L'erreur consiste en ce que les mots latins : *ut dubitarem*, sont traduits par *dass ich nicht zweifele*.

puisque les différences des nombres ajoutés ensemble sont en partie trop grandes pour être également probables ; et c'est précisément par cette raison que je les ai exposées isolément sans en faire des moyennes ; si je n'en ai pas supprimé quelques unes, c'est que je n'ai pas voulu dissimuler la qualité variable du produit examiné.

M. Liebig n'a pas fait attention à la circonstance que le chlore et le potassium furent trouvés dans des rapports qui s'accordent très bien avec ma théorie, et qui indiquent une proportion de platine plus grande que celle qu'avaient donnée les expériences, et il a (comme je l'ai déjà dit) négligé la circonstance très importante, que le composé du chlorure d'ammonium et celui de l'ammoniaque avaient donné des quantités de platine et de chlorure qui ne convenaient qu'à la théorie adoptée par moi pour leur composition.

Quoique la théorie de M. Liebig à ce sujet ne fût donc sûrement pas mieux constatée que la mienne, la plupart des chimistes l'ont pourtant suivie dans leurs traités de chimie. C'est en partie par cette raison qu'il m'a paru valoir la peine de reprendre l'étude de cet objet dans l'espoir d'obtenir des résultats tout-à-fait décisifs pour ou contre, et je m'y suis d'autant plus attaché que plusieurs chimistes ont fait des applications de la théorie sur la composition du chlorure combustible à d'autres combinaisons très importantes. La découverte de l'aldehyde, qui se forme par l'action du chlore sur l'alcool étendu, parut d'un autre côté ajouter de l'intérêt à ces recherches parce qu'il était probable que la formation de ce corps accompagnerait celle du chlorure combustible, et que cette circonstance pourrait servir à éclairer l'action

du deutochlorure sur l'alcool. Ayant principalement ces choses en vue, j'ai fait les expériences qui suivent.

§ III.

En échauffâ t dans un bain d'huile une portion de chlorure double combustible de platine et de potassium, j'avais observé que le commencement de la destruction de ce sel a lieu quand la température du bain est parvenue à 181°; de manière qu'alors les parties touchant les parois du verre prennent une teinte noire; à une température plus élevée, le sel commence à donner l'odeur du gaz chlorhydrique.

Je desséchai par conséquent 2,842 grammes du sel, soigneusement préparé, en l'exposant, dans une petite cornue tubulée, pendant un temps plus que suffisant, à un courant d'air desséché au moyen du chlorure de calcium fondu. Prenant ensuite le poids du sel, je le trouvai de 2,705 gr. Après avoir adapté au col de la cornue une alonge dont le bec était un petit tube étroit, communiquant avec un petit récipient, d'où partait un tube rempli de chlorure de calcium, auquel était enfin attaché un tube recourbé et s'engageant sous le mercure, j'opérai la destruction complète du sel, en le portant peu à peu au rouge de feu, et je fis constamment attention s'il se manifestait de l'humidité dans l'appareil, que l'on eut le soin de refroidir dans le cours de l'opération au moyen de l'éther : mais il ne me fut pas possible d'apercevoir de trace d'humidité ni dans l'alonge ni dans aucun autre endroit de l'appareil, tant que l'air atmosphérique n'y entrait pas.

Si donc M. Liebig a obtenu de l'humidité en décomposant le chlorure double combustible de platine et de potassium par la chaleur, la cause en doit être, ou que le sel n'avait pas été suffisamment desséché avant sa destruction, ou que l'air atmosphérique humide n'a pas été parfaitement exclu de l'intérieur de l'appareil, rempli du gaz chlorhydrique.

§ IV.

L'expérience que je viens de citer donne pour 100 parties du sel desséché à l'air, 4,820 parties d'eau; mais comme cette portion du sel avait été pesée à l'état de poudre, afin qu'en le traitant comme on l'a fait, on pût être certain de l'avoir privé complétement de l'eau de cristallisation, on devait s'attendre à en trouver la quantité un peu trop grande. Les expériences décrites dans mon mémoire cité m'avaient donné des quantités d'eau qui indiquaient 2 atomes dans le sel considéré comme une combinaison d'étherine; d'après cela je devais avoir obtenu pour 100 parties du sel, 4,625 parties d'eau. Quoique par conséquent un plus grand nombre d'expériences à cet égard ne parussent presque pas nécessaires, j'en ai pourtant fait plusieurs à l'occasion des dessications pour d'autres recherches.

A. 1,3475 gramm. de sel desséché à l'air furent placés au milieu de sable chauffé jusqu'à 115°, et laissés pendant 24 heures dans le vide sec; après quoi le sel pesa 1,2845 gr. : ce qui fait pour 100 p. du sel cristallisé, 4,675 p. d'eau.

B. 2,420 gr. de sel traités de la même manière, à cela près que le sable avait 165° de chaleur et que le sel ne demeura que 2 heures dans le vide, pesèrent 2,309 gr., et ce poids ne varia pas, quand le sel, placé de nouveau dans du sable chauffé à peu près au même degré, fût resté 20 heures dans le vide : nous avons ici pour 100 p. du sel cristallisé, 4,587 p. d'eau.

C. 1,794 gr. de sel en cristaux assez grands et très bien formés se sont réduits dans les mêmes circonstances, après un séjour de 2 heures dans le vide, à 1,708 gr.; et ce poids n'a pas changé par un nouveau séjour de 24 heures dans le vide sec : ici nous avons pour 100 p. de sel, 4,794 d'eau.

La moyenne de ces quantités est pour 100 p. de sel cristallisé 4,719 d'eau.

J'en conclus que le sel, formé de 2 atomes de protochlorure de platine, d'un atome de chlorure de potassium et d'un atome d'étherine, renferme à l'état de cristaux, 2 atomes d'eau, c'est-à-dire la quantité qu'en exige l'étherine pour donner de l'alcool.

§ V.

Je passe maintenant à la partie la plus importante de ces recherches; la détermination du platine, lequel fait plus de la moitié de ce composé. Présumant, comme je l'ai déjà indiqué, que la différence des quantités trouvées dans mes expériences antérieures avec celles qu'exigeait le calcul, tenait principalement à des corps étrangers mêlés avec le sel analysé, je me suis efforcé, dans ces nou-

velles recherches, d'obtenir le produit exempt de toute matière étrangère (1).

A. 1,2845 gr. de sel anhydre, préparé avec tout le soin possible, furent mêlés avec une quantité convenable de carbonate de soude desséché. Le mélange fut chauffé jusqu'au rouge; après cela il fut traité par de l'eau chaude, jusqu'à ce qu'il ne restât traces ni d'alcali, ni de chlorure. Le platine extrait fut chauffé au rouge, et pesé après son refroidissement dans le vide sec; le poids en était de 0,680 gr., ce qui fait pour 100 p. du sel anhydre, 52,939 p. de platine.

B. Dans mon premier Mémoire sur ce sujet, j'ai mentionné qu'en brûlant le sel, on obtient toujours un peu de chlorure de platine non décomposé. Mais j'ai trouvé depuis, qu'on peut éviter cela en modérant la chaleur au commencement de l'opération et en n'ôtant le couvercle du creuset que vers la fin, pour donner ainsi au gaz combustible qui s'en dégage l'occasion d'agir suffisamment.

---

(1) En préparant ce sel pour une analyse exacte, on a principalement à éviter du chlorure de potassium en excès, du protochlorure non combustible de platine uni au chlorure de potassium, et le corps noir qui se produit en peu de temps dans une dissolution du sel dépouillé de tout acide chlorhydrique, et même dans le sel solide gardé long-temps. Pour prévenir la production de cette matière pendant l'évaporation dans le vide sec, il est bon d'ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique à la dissolution quand elle en est dépouillée par les cristallisations précédentes; l'acide adhérant aux cristaux lavés s'en va facilement lorsqu'on les place pendant quelque temps sous une cloche avec de la chaux. Le chlorure double non combustible (qui donne au sel une teinte rougeâtre) reste quand on traite le sel par de l'alcool. Pour exclure tout excès de chlorure de potassium, on doit réitérer très souvent la cristallisation.

En conséquence de cela, j'ai extrait le platine par la simple combustion du sel, de sorte que je n'avais qu'à le délivrer du chlorure de potassium par de l'eau, et le porter ensuite au rouge dans l'air, afin de brûler le charbon s'il en était resté. 1,535 gr. de sel anhydre ainsi traités ont donné 0,812 gr. de platine; ce qui fait pour 100 p. du sel, 52,90 p. de platine.

La moyenne de ces deux quantités de platine est pour 100 p. de chlorure double combustible de platine et de potassium, 52,919, ou à peu près 53 p. c.

Si le sel était, d'après M. Liebig, une combinaison de l'éther, et que par conséquent le poids de son atome fût de 4752,527, l'expérience aurait dû donner seulement 51,89 p. c. de platine; mais s'il est une combinaison d'étherine et que son poids atomistique soit 4640,0484, le calcul donnerait 53,15 de platine pour 100 p. du sel anhydre. Il est donc bien clair que, de ces deux théories, il faut donner la préférence à la mienne.

§ VI.

Dans mes recherches précédentes j'avais toujours, comme on peut le voir dans mon Mémoire, traité la masse obtenue par la combustion du mélange du sel et du carbonate de potasse, avec un peu d'acide nitrique. J'avais bien prévu la nécessité d'extraire auparavant toute trace de chlorure de potassium, pour éviter la perte de platine, que, sans cette précaution, aurait dû produire l'action de l'acide. Mais il ne me vint pas alors dans l'esprit que l'acide seul pût l'occasionner; ce qui paraît pourtant avoir lieu, puisqu'en essayant convenablement, par

l'hydrogène sulfuré, la liqueur obtenue par ce procédé, elle me donna un dépôt brun assez considérable. Aussi n'ai-je obtenu par ce procédé, en employant 2,561 gr. du sel anhydre, que 1,353 gr. de platine, ou pour 100 p. du sel, 52,831 p. de platine.

§ VII.

Afin de déterminer par la même occasion la proportion du chlore, je recueillis la liqueur dans l'expérience précédente faite avec du carbonate parfaitement pur, et après l'avoir sursaturée par l'acide nitrique, je la précipitai par le nitrate d'argent. Le chlorure d'argent que fournirent ces 2,561 gr. du sel anhydre, pesait à l'état fondu 2,973 gr.; ce qui fait pour 100 p. du sel,

Chlore......... 28,6393

Selon la théorie de M. Liebig, je n'aurais dû avoir que 27,933 p. c. de chlore. Selon la composition, au contraire, adoptée par moi, le calcul donne pour 100 parties du sel anhydre 28,6193 p. de chlore.

§ VIII.

Pour avoir aussi le poids du chlorure de potassium, je pesai, dans deux expériences, le résidu qu'avait laissé le sel brûlé. La soustraction du poids du platine devait donner celui de chlorure. Mais il faut éviter, dans cette espèce d'expérience, une chaleur trop forte, afin de ne pas vaporiser de chlorure de potassium. Les 1,535 gr. du sel anhydre ont donné 1,122 gr. de résidu; ce qui fait pour 100 p. du sel, 73,095 p.

Dans la seconde expérience, faite en modérant mieux la chaleur, le poids du résidu de 1,708 gr. de sel anhydre a été 1,251 gr.; ce qui fait pour 100 p. de sel, 73,2435. Si l'opinion de M. Liebig, sur la composition de ce sel, était juste, le poids du résidu serait 71,51 pour 100 p. du sel. Calculé d'après la composition admise par moi, au contraire, le résidu de 100 p. du sel anhydre devait peser 73,255, c'est-à-dire presque tout-à-fait ce que donnait l'expérience.

En ôtant du poids du résidu, pour 100 parties de sel, les 52,90 parties de platine que donne l'expérience citée plus haut (paragraphe 5), nous n'aurons pour le chlorure de potassium dans 100 parties du sel, que 20,195. Le calcul donne, dans l'hypothèse que le sel ne contient que de l'étherine, 20,1 p. c. de ce chlorure.

La moyenne des quantités de platine trouvées par l'expérience (52,919), ajoutée à la somme des quantités du chlorure de potassium et du chlore nécessaire pour former avec la quantité de platine trouvée, le protochlorure, c'est-à-dire 20,195 + 19,0, font 92,114; et nous avons donc, pour la partie du sel, qui doit être ou de l'éther ou de l'étherine, 7,886. Mais dans l'hypothèse que c'est de l'éther, le calcul donne cette différence égale à 9,85; et dans l'hypothèse qu'il ne consiste qu'en étherine, il sera égal à 7,6758.

§ IX.

Il était donc inutile de chercher le rapport du carbone et celui de l'hydrogène, pour prouver la prépondérance de la théorie qui admet de l'étherine dans le chlorure

combustible, à celle qui y suppose de l'éther. Mais pour compléter l'analyse de ce corps dans son état de pureté parfaite, j'ai encore répété l'expérience sur la quantité de ces deux élémens.

Dans mon travail antérieur j'avais souvent été gêné en brûlant le corps au moyen d'oxide de cuivre, par la production de plus ou moins d'un gaz inflammable, lequel contribuait à rendre le rapport du carbone moins sûr; et le gaz acide carbonique fut, dans ces expériences, toujours calculé d'après son volume. Dans les expériences que je vais décrire, cet acide gazeux a toujours été absorbé directement par une dissolution de potasse; et en faisant la combustion très lentement avec l'oxide employé dans un très grand rapport, j'ai tout-à-fait évité la production du gaz inflammable (1).

En tenant une partie convenable de la portion antérieure de l'oxide à une température au dessous du rouge naissant, j'ai évité si bien le dégagement du chlore ou de l'acide chlorhydrique, que l'eau produite par la combus-

---

(1) Pour avoir le triple avantage de pouvoir m'assurer facilement avant l'expérience que les jointures de l'appareil sont bien fermées, de pouvoir opérer complétement l'expulsion du gaz acide carbonique de l'appareil après l'expérience en donnant lieu à un courant d'air atmosphérique par le tube coupé postérieurement, et enfin de pouvoir recueillir dans le cours de l'opération le gaz qui se serait dégagé, je me sers d'un cylindre plongé dans du mercure d'un autre cylindre, et communiquant d'un côté avec l'appareil, et de l'autre côté avec un tube recourbé et s'engageant sous le mercure sur lequel on veut recueillir le gaz dégagé. En fermant ce tube à l'aide d'un bouchon de liége, je peux élever le cylindre plongé dans le mercure, et en ouvrant le tube, je peux faire descendre le cylindre pour pouvoir, en l'élevant de nouveau, réitérer le passage de l'air par l'appareil.

tion ne changea pas du tout le papier de tournesol. J'ai, du reste, pris toutes les précautions nécessaires pour la détermination exacte de l'eau formée, et par conséquent je n'ai pas fait usage d'un bouchon dans l'ouverture du tube; mais celui-ci a été tiré par devant, recourbé et adapté seulement, à l'aide de caoutchouc, au tube portant du chlorure de calcium.

§ X.

A. 2,052 gr. de chlorure double combustible de platine et de potassium anhydre, brûlés à la manière indiquée par l'oxide de cuivre, ont donné 0,47 gr. d'acide carbonique et 0,193 gr. d'eau; ce qui fait pour 100 p. du sel :

Carbone.........	6,3333
Hydrogène.......	1,0445

B. 2,237 gr. de sel anhydre ont donné 0,523 gr. d'acide carbonique et 0,221 gr. d'eau; ce qui fait pour 100 p. du sel :

Carbone.........	6,4647
Hydrogène.......	1,0971

Les moyennes de ces deux expériences sont pour 100 p. du sel :

Carbone.........	6,4000
Hydrogène.......	1,0708

Le calcul donne pour 100 p. du sel, considéré comme une combinaison d'étherine :

Carbone.........	6,5892
Hydrogène.......	1,0758

§ XI.

En résumant les résultats de cette analyse, nous avons pour 100 p. du sel, privé d'eau :

Platine.........	52,9190
Potassium.......	10,6100
Chlore..........	28,6400
Carbone.........	6,4000
Hydrogène......	1,0708
	99,6398

La perte n'est donc pas de ½ pour cent.

En admettant que le chlorure double combustible de platine et de potassium privé de l'eau de cristallisation est formé de

2 at.	platine.........	2466,5200
1	potassium.......	489,9160
6	chlore.........	1327,9500
4	carbone........	305,7440
8	hydrogène......	49,9180

le calcul donne pour 100 p. du sel :

Platine.........	53,1572
Potassium......	10,5584
Chlore..........	28,6193
Carbone........	6,5892
Hydrogène......	1,0758

Il est donc bien sûr maintenant que les proportions que j'avais admises pour cette combinaison s'y trouvent réellement, et ainsi on ne peut douter que le sel cristal-

lisé ne contienne 2 atomes d'eau, ou la proportion qu'il en faut pour la conversion de l'étherine en alcool.

§ XII.

Quant à la constitution chimique du chlorure combustible isolé, on peut très bien, comme je l'ai déjà indiqué, la considérer comme une combinaison de 2 atomes de protochlorure de platine avec 1 atome d'étherine, analogue aux acides sulfovinique, xanthique et d'autres composés d'un oxacide, ou d'une combinaison correspondante du premier ordre, avec de l'éther, de l'étherine ou un autre composé de carbone, d'hydrogène et d'oxigène ou seulement de carbone et d'hydrogène.

En effet la nature de l'acide xanthique prouve, comme je l'ai fait voir dans un autre mémoire, que l'acide sulfurique de l'acide sulfovinique peut être remplacé par le sulfure de carbone, et les acides sulfonaphtalique et sulfobenzénique présentent des composés dans lesquels l'éther est remplacé par une combinaison ne renfermant que du carbone et de l'hydrogène. Il est en quelque sorte plus anormal que l'éther donne une combinaison avec le sulfure de carbone, que de trouver l'étherine combinée avec le protochlorure de platine, puisque le composé de chlorure d'hydrogène avec l'étherine, ou l'éther chlorhydrique, peut être considéré comme correspondant à la combinaison d'un atome de protochlorure de platine avec 1 atome d'étherine, laquelle doit être admise dans les composés formés par le protochlorure combustible avec le chlorure de potassium ou un autre chlorure basique; car en présentant un sulfovinate comme un composé

double d'une combinaison d'un atome d'acide sulfurique avec un atome d'éther, plus un composé d'un atome de l'acide avec un atome d'une base oxidée, on peut sans doute avec la même raison considérer les combinaisons du chlorure combustible, comme formées d'un composé double d'un atome de protochlorure de platine avec un atome d'étherine, plus d'un atome de protochlorure de platine avec un atome du chlorure basique. Il est remarquable à ce sujet, que le chlorure de platine combustible (comme je l'ai fait voir dans un mémoire précédent (1), forme aussi des combinaisons avec 1 atome d'ammoniaque à la manière des fluorures de bore et de silicium.

§ XIII.

Dans mes recherches antérieures je ne fis que peu d'attention aux phénomènes qui indiquent la manière dont agit le deutochlorure de platine sur l'alcool, en formant le chlorure combustible. Cependant je cherchai dans la liqueur distillée, obtenue dans la préparation de ce corps, entre autres produits, de l'éther chlorhydrique, et je fus surpris de n'en pouvoir trouver des traces bien sensibles, quoique sa production par l'acide chlorhydrique (qui se forme en grande quantité dans cette opération), et l'alcool, fût très probable; mais en essayant cette fois une portion de cette liqueur préalablement dépouillée d'acide chlorhydrique au moyen de chaux et

(1) Dans les Mémoires physiques et mathématiques de la Société royale des Sciences de Copenhague, vol. v, et dans les *Annales de Poggendorff*, vol. xxi.

rectifiée plusieurs fois tant seule qu'avec du chlorure de calcium, je la trouvai si riche en éther chlorhydrique, qu'il se séparait en abondance sur la surface de la liqueur mêlée avec de l'eau : il s'enflammait facilement et brûlait avec une flamme verte très intense.

Mais l'odeur indiquait en outre de l'aldehyde dans cette liqueur, et la présence de ce corps fut constatée complétement. En effet, en faisant digérer cette liqueur, mêlée d'un peu d'ammoniaque, avec une dissolution de nitrate d'argent, il se manifesta en abondance de l'argent métallique enduisant partout le verre : elle produisait aussi sur-le-champ, avec l'acide sulfurique concentré, une couleur brune, et avec une dissolution de potasse caustique, une couleur jaune foncé.

Pour reconnaître s'il se trouvait d'autres produits dans cette liqueur, j'en fis évaporer une portion, jusqu'à siccité, après l'avoir neutralisée par de la chaux, et j'examinai le résidu en l'échauffant dans une cornue; mais il ne se manifesta rien qui indiquât la destruction d'un corps organique. La même chose eut lieu, lorsque la liqueur eut été neutralisée par l'hydrate d'oxide de plomb. Une troisième portion, neutralisée par de la chaux, fut précipitée par du sulfate d'argent; le résidu résultant de l'évaporation de la liqueur filtrée fut examiné, mais ce n'était que du sulfate de chaux.

Les produits volatils de l'action du deutochlorure de platine sur l'alcool ne sont donc, à ce qu'il paraît, que de l'acide chlorhydrique et de l'aldehyde; le premier, en agissant sur l'alcool en excès, forme l'éther chlorhydrique.

La liqueur qui reste dans la cornue, après la prépara-

tion du chlorure combustible renferme, outre ce corps, mêlé avec de l'acide chlorhydrique et un peu de protochlorure de platine ordinaire dissous par l'acide, plus ou moins d'une substance qui est la cause principale pour laquelle on ne peut retirer directement de cette liqueur le chlorure combustible que très difficilement. C'est pourquoi il faut avoir recours à la combinaison qu'il forme avec le chlorure de potassium ou celui d'ammonium, d'où on peut l'extraire (comme je l'ai montré dans mon Mémoire précédent) au moyen du deutochlorure de platine. Mais ce corps est obtenu dans des proportions très variables, d'après des circonstances différentes; il s'en forme, par exemple, beaucoup moins en employant de l'alcool étendu qu'en se servant de l'alcool absolu; et si la distillation est continuée jusqu'à ce que le résidu ait pris la consistance d'un sirop, on en obtient beaucoup plus que lorsqu'on arrête la distillation avant ce terme; de sorte qu'il paraît probable que cette matière provient de la destruction du chlorure combustible déjà formé, ou du moins que sa formation ne dépend pas de celle de ce corps.

§ XIV.

En admettant par conséquent qu'il ne se forme par l'action du deutochlorure de platine sur l'alcool, que du chlorure combustible de platine, de l'acide chlorhydrique et de l'aldehyde, comment se fait donc cette action?

Le deutochlorure de platine est Pt, Cl^4; l'alcool peut être considéré comme une combinaison d'un atome d'étherine $C^4 H^8$, avec 2 atomes d'eau; le chlorure combustible de platine se compose de deux atomes de proto-

chlorure de platine et d'un atome d'étherine, et l'aldehyde peut être représentée comme une combinaison d'un atome d'étherine avec deux atomes d'oxigène. D'après ces données, l'explication la plus probable de ce procédé sera : quatre atomes de chlore de deux atomes de deutochlorure de platine, s'unissant avec quatre atomes d'hydrogène de deux atomes d'eau appartenant à un atome d'alcool, forment de l'acide chlorhydrique: les deux atomes d'oxigène dégagés se combinent avec un atome d'étherine appartenant à un autre atome d'alcool, en en dégageant deux atomes d'eau et en formant ainsi de l'aldehyde ; enfin le protochlorure de platine, produit par la perte de chlore du deutochlorure, s'unit avec l'étherine, dégagée d'un atome d'alcool par la décomposition de l'eau qui en faisait partie, et compose le chlorure combustible.

La seule chose qui, au premier abord, paraisse choquer un peu dans cette théorie, c'est la supposition que l'oxigène soit capable de dégager l'eau de l'alcool; mais en réfléchissant à la formation de l'aldehyde, au moyen de l'alcool, d'hyperoxide de manganèse et d'acide sulfurique, on doit adopter la même hypothèse, du moins en considérant l'alcool comme formé d'étherine et d'eau : car autrement on devrait concevoir que l'oxigène céderait de l'hydrogène à l'oxigène, ce qui serait absurde; encore il faut observer qu'en désapprouvant le mode d'action proposé il faudrait concevoir que le protochlorure de platine dégageât l'eau de l'un des atomes d'alcool, ce qui paraît moins probable. Quant à la production de l'éther chlorhydrique, l'on voit facilement qu'elle doit être attribuée à une action indépendante des autres, et

qu'elle dérive simplement de la circonstance qu'on ne peut pas distiller un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool sans en former.

Si l'on veut considérer l'alcool comme formé de l'oxide d'éthyle ou de l'éther et de l'eau, on peut admettre que les quatre atomes de chlore s'unissent aux quatre atomes d'hydrogène appartenant à deux atomes d'éther, et que l'un des atomes d'étherine, ainsi dégagé, se combine avec le protochlorure de platine, tandis que l'autre atome d'étherine s'empare des deux atomes d'oxigène de l'éther décomposé, en formant de l'aldehyde.

Je profite enfin de cette occasion pour annoncer que le deutochlorure d'or ne m'a pas donné, avec l'alcool, une combinaison analogue au chlorure combustible de platine.

Observations sur la Décomposition des Sulfates Métalliques par le Carbone;

Par M. Gay-Lussac.

Le but principal de ces observations est de montrer que les produits de la décomposition des sulfates métalliques par le carbone peuvent beaucoup varier avec la température, et qu'il est nécessaire d'avoir égard à cette circonstance dans les opérations chimiques et métallurgiques.

Les sulfates que j'ai pris comme exemples de décomposition ont été préalablement desséchés autant que pos-

sible ; le carbone qui a servi à les décomposer était du noir de fumée calciné. L'acide sulfureux qui s'est ordinairement dégagé avec l'acide carbonique, en a été séparé au moyen de l'oxide de manganèse, d'après le procédé indiqué dans ce volume, page 333.

Sulfate de zinc. — Ce sel, mêlé avec du carbone en excès, a été chauffé, dans un tube de verre, à la température du rouge sombre, que l'on a eu soin de maintenir constante pendant toute la durée de l'opération. Pour un gramme de sulfate de zinc, on a obtenu, à la température ordinaire, à peu près 212 centimètres cubes d'un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique, dans lequel les deux gaz étaient sensiblement entre eux dans le rapport de 2 à 1. Le résidu, dans le tube de verre, traité par l'acide hydrochlorique, n'a pas fait la moindre effervescence, et a exhalé à peine l'odeur d'hydrogène sulfuré ; ce n'était qu'un mélange de carbone et d'oxide de zinc sans métal ni sulfure. En admettant, d'après ce résultat, que l'acide sulfurique seul a été décomposé et a cédé au carbone le tiers de son oxigène pour former de l'acide carbonique ; en supposant de plus que l'oxigène produit sensiblement son volume d'acide sulfureux, on aurait dû avoir pour 1 gramme de sulfate de zinc, à 0 et $0^m,76$, un volume gazeux de 208,6 centimètres cubes, composé de 2 d'acide sulfureux et 1 d'acide carbonique : et c'est bien à peu près ce qu'a donné l'expérience.

En employant, pour la décomposition du sulfate de zinc, une quantité de carbone plus petite, suffisante seulement pour convertir l'acide sulfurique du sulfate en acide sulfureux, et moindre encore, les produits ont encore été les mêmes.

Ce résultat explique pourquoi, dans le traitement métallurgique du sulfure de zinc, après le grillage qui en réduit une partie en sulfate, on ajoute de la poussière de charbon. En parlant de cette opération dans sa *Chimie appliquée aux arts*, IV, 74, M. Dumas dit : « trop de carbone convertit le sulfate de zinc en sulfure ; peu, en oxide de zinc ; » mais on vient de voir que cela n'est pas exact, au moins dans les circonstances où j'ai opéré.

Maintenant, si au lieu de tenir au rouge sombre le mélange de sulfate de zinc et de carbone, on le porte brusquement au rouge blanc, dans une petite cornue de porcelaine, les résultats seront entièrement différens de ceux obtenus au rouge obscur. Il se dégage bien de l'acide sulfureux au moment où la chaleur commence à pénétrer le mélange ; mais le dégagement cesse bientôt et on recueille seulement alors de l'oxide de carbone mêlé d'un peu d'acide carbonique : le résidu n'est plus de l'oxide de zinc, mais bien du sulfure. C'est aussi ce produit qu'a obtenu M. Berthier, parce qu'il a soumis immédiatement le mélange de sulfate de zinc et de carbone à une température élevée. (*Traité des essais*, II, 571.)

Ainsi, le même mélange de sulfate de zinc et de carbone peut donner trois produits différens, d'après la manière dont la chaleur est administrée :

Premièrement, de l'oxide de zinc, si la température ne dépasse pas le rouge obscur ;

Secondement, du zinc métallique, si, après avoir obtenu l'oxide, on élève la chaleur au rouge cerise ;

Troisièmement, du sulfure de zinc, si, tout d'abord, on porte brusquement la température au rouge blanc.

On sentira donc facilement, d'après cet exemple, com-

bien il importe, dans des cas semblables, de porter une attention particulière à l'influence de la température; surtout de ne l'élever que graduellement et de la maintenir constante, dès l'instant qu'apparaît un produit jusqu'à l'époque où il cesse de se montrer.

M. Berthier conseille, comme meilleur procédé pour obtenir le sulfure de zinc, de chauffer à la chaleur blanche du sulfate anhydre, avec un petit excès de charbon en poudre, dans un creuset nu. Mais je crois qu'il est préférable de décomposer le sulfate de zinc par le soufre. L'opération faite dans une cornue de grès, au rouge obscur d'abord, puis à une température plus élevée, donne beaucoup d'acide sulfureux qu'on peut utiliser; le résidu de sulfure de zinc ne retient qu'un peu de sulfate qu'on achève de détruire par une nouvelle distillation avec du soufre, ou qu'on sépare par quelques lotions à l'eau bouillante. On peut encore préparer le sulfure de zinc en distillant un mélange d'oxide de zinc et de soufre.

Sulfate de protoxide de fer. — La décomposition par le carbone s'en est faite à une température modérée. Il s'est dégagé un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique dans lequel le premier a dominé pendant toute la durée de l'expérience. Le rapport moyen des deux acides a été de 78 à 22. Il n'est resté que de l'oxide rouge de fer, sans la moindre trace de sulfure. D'après ce dernier résultat, le rapport des deux acides eût dû être de 80 à 20, en supposant nulle la contraction de l'oxigène dans l'acide sulfureux. Le petit excès d'acide carbonique tient probablement à ce que le sulfate de fer était légèrement suroxidé.

Sulfate de manganèse. — Ce sel demande pour être décomposé par le carbone une température plus élevée

que les deux sels précédens. Il s'est dégagé, dans tout le cours de l'opération, plus d'acide carbonique que d'acide sulfureux, environ deux à trois fois davantage (1). Le résidu devait conséquemment retenir du soufre, et en effet il a produit une vive effervescence d'hydrogène sulfuré avec l'acide hydrochlorique : c'était un mélange d'oxide de manganèse et de sulfure, ou peut-être un oxisulfure.

Sulfate de magnésie. — Le carbone ne décompose ce sel qu'au rouge cerise. L'acide sulfureux s'est trouvé environ en volume double de l'acide carbonique. Le résidu était de la magnésie pure. Il s'est dégagé un peu de soufre, surtout au commencement de l'opération. On sait qu'en chauffant du sulfate de magnésie dans un creuset brasqué, à une température très élevée, M. Berthier a obtenu environ 10 pour 100 de sulfure du magnesium mêlé avec de la magnésie.

Sulfate de nickel. — Exposé au rouge obscur avec du carbone, ce sel a donné un mélange à volumes à peu près égaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Le résidu était du nickel métallique avec une très petite quantité de sulfure.

Sulfate de plomb. — Chauffé avec du carbone en excès, au rouge sombre, ce sel n'a donné que de l'acide carbonique, sans la moindre trace d'acide sulfureux. Le plomb retient conséquemment tout le soufre et forme ainsi un monosulfure parfaitement neutre. Ce résultat est remarquable, en ce qu'il établit une nouvelle analogie entre le plomb et les métaux alcalins.

---

(1) Il s'est dégagé dans cette expérience et dans quelques autres un peu d'oxide de carbone; mais on l'a confondu avec l'acide carbonique en prenant la moitié de son volume.

Quelle que soit la proportion du carbone, par rapport au sulfate de plomb, le résultat reste le même, pourvu que la température reste aussi la même; le sulfate se transforme toujours en monosulfure. Prenons pour exemple un équivalent de sulfate de plomb et un équivalent de carbone. A la température minimum de décomposition, il se formera un demi-équivalent de sulfure de plomb, et il restera inattaqué un demi-équivalent de sulfate. La température étant alors portée plus haut, le sulfate et le sulfure réagiront l'un sur l'autre, il se dégagera un équivalent d'acide sulfureux et on obtiendra un équivalent de plomb métallique.

Il y a donc encore ici deux actions bien distinctes qu'il ne faut pas confondre : l'action du carbone sur le sulfate de plomb qui produit du sulfure de plomb, avec dégagement d'acide carbonique seulement, et celle du sulfure sur le sulfate qui n'a lieu qu'à une température plus élevée, et dont le résultat est du plomb et de l'acide sulfureux.

Prenons pour second exemple un équivalent de sulfate de plomb et un demi-équivalent de carbone. A la température minimum de décomposition, il se produira un quart d'équivalent de sulfure de plomb, et il restera trois quarts d'équivalent de sulfate. En élevant la température, le sulfate et le sulfure réagiront; tout le soufre se dégagera à l'état d'acide sulfureux et il restera de l'oxide de plomb.

Sulfate de cuivre. — Chauffé au rouge très obscur, avec un excès de carbone, ce sel a donné un mélange de volumes égaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique, exactement égal au volume théorique de ces deux gaz. Le résidu, abstraction du carbone en

excès, était du cuivre métallique, sans la moindre trace de sulfure.

En répétant la même expérience, mais à une température élevée, les résultats sont différens; les gaz se dégagent tumultueusement, et l'acide carbonique prédomine dans le mélange : aussi le résidu est-il sulfuré. M. Berthier (II, 407,) dit que le cuivre reste à l'état de protosulfure; cela est possible, mais n'est pas absolument nécessaire, d'après les résultats qui précèdent.

Peut-être ne sera-t-il pas sans intérêt de nous arrêter un instant sur cette différence de résultats qu'amènent une chaleur modérée et une chaleur plus intense : prenons pour exemple la décomposition du sulfate de cuivre.

Si la chaleur se propageait rapidement dans le mélange de sulfate de cuivre et de carbone, il paraîtrait indifférent de les chauffer modérément ou fortement; le résultat serait le même. Pour arriver en effet à une chaleur intense, il faut passer par une chaleur plus faible, celle qui a donné du cuivre métallique et volumes égaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique; conséquemment, le mélange de sulfate de cuivre et de carbone étant intime, la réaction serait complétée en un instant; tout le soufre se serait dégagé sous forme d'acide sulfureux, et une chaleur plus intense ne trouverait plus rien à produire. Mais comme la chaleur, quoique intense, ne pénètre que lentement le mélange et successivement d'une couche à l'autre, il arrive que la première couche, la plus extérieure, est décomposée, que les suivantes ne le sont pas encore. Quand la seconde couche arrive à la température de décomposition, la première l'a déjà outrepassée; le gaz sulfureux que produit la seconde, rencon-

trant du cuivre métallique et du carbone à une température plus élevée, se décompose par la double affinité du soufre pour le cuivre et de l'oxigène pour le carbone; le sulfate se décompose ainsi successivement de couche en couche et passe à l'état de sulfure ou de sous-sulfure. Mais une condition essentielle pour obtenir ce résultat, c'est de chauffer brusquement et fortement le mélange, pour ne pas lui donner le temps de perdre son soufre à l'état d'acide sulfureux : ce qui arriverait infailliblement, s'il était quelque temps à la température qui décompose l'acide sulfurique, mais non l'acide sulfureux (1).

Quand, au contraire, il y a une forte affinité entre l'acide sulfurique et l'oxide, comme pour les sulfates alcalins, les deux températures qui décomposent, l'une l'acide sulfurique, l'autre l'acide sulfureux, se confondent, et l'on obtient immédiatement un oxisulfure, si la température ne dépasse pas le rouge blanc, ou un monosulfure, si elle est portée au blanc.

Sulfate d'argent. — Se décompose au rouge très sombre. Les gaz qui se dégagent du commencement à la fin de l'opération sont un mélange à volumes égaux d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Le résidu est conséquemment de l'argent métallique.

Sulfate de mercure. — La décomposition s'en fait plus facilement peut-être que celle du sulfate d'argent. L'acide sulfureux et l'acide carbonique sont restés constamment à volumes égaux. Le mercure a été réduit.

---

(1) C'est ce qui explique l'observation de M. Berthier (*Annales de Chimie et de Physique*, XXII, 238) que le sulfate de zinc, en se changeant en sulfure dans un creuset au moyen du carbone, éprouve une perte considérable. Elle pourrait même être totale.

On voit, par ce petit nombre d'observations, de quelle importance il est dans les opérations chimiques qui peuvent donner des résultats différens à des températures inégales, de graduer l'action de la chaleur et de la maintenir constante au degré qui produit un effet, jusqu'à ce que cet effet soit épuisé. Sans cette précaution, on arrive à des résultats confus qui ne permettent pas d'en faire des applications sûres.

La décomposition des sulfates par l'hydrogène conduirait, en faisant varier la température, à des résultats tout-à-fait analogues : je m'en suis assuré en expérimentant sur quelques sulfates.

Lettre de M. J. Persoz à l'Académie des Sciences le 16 mars 1837.

Dans la note que j'ai eu l'honneur de lire à l'Académie, le 31 octobre 1836, je lui annonçais que je m'occupais à étudier la densité des corps organiques, afin de chercher à en connaître la constitution moléculaire. Ayant dès lors obtenu quelques résultats intéressans, je prends aujourd'hui la liberté de communiquer à l'Académie ceux auxquels je suis parvenu, en étudiant sous ce point de vue l'acide acétique concentré qui, comme M. Mollerat nous l'a fait voir le premier, jouit de la singulière propriété d'augmenter de densité par des additions successives d'eau, jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle l'addition d'une nouvelle quantité d'eau ne fait plus que diminuer la pesanteur spécifique de cet acide. Cette observation curieuse attira bientôt l'atten-

tion de M. Berzélius, et ce célèbre chimiste, calculant la composition atomique de l'acide acétique, au maximum de concentration, et celle de ce même acide au maximum de densité, trouva que le premier de ces acides dont la densité est égale à 1,0630, pouvait être représenté par $(C^4 H^6 O^3 + H^2 O) = \overline{A} \underline{\dot{H}}$, et que le second dont la densité $=$ 1,0791, devait l'être par $\overline{A}\, 3\, \underline{\dot{H}}$. Cette quantité d'eau multiple fit judicieusement penser à M. Berzélius que l'acide acétique formait avec l'eau une véritable combinaison : fait duquel il crut pouvoir se servir pour expliquer la condensation des élémens et le changement survenu dans la densité. Pour apprécier la justesse de cette hypothèse, il fallait s'assurer d'abord du maximum de densité de l'acide acétique concentré. Je pouvais espérer le trouver par le calcul, en suivant la marche que j'avais adoptée pour établir le maximum de densité d'un très grand nombre de corps dont j'ai enseigné les noms dans la note citée plus haut.

Mais en effectuant les opérations suivantes :

$$\frac{756 \text{ poids at. de l'acide acétiq.}}{70 \times 12} = \frac{0,900}{0,8003} = 1,123,$$

je trouvai pour densité de l'acide acétique 1,12, nombre très éloigné de 1,063, que nous lui connaissons, d'après les expériences de M. Mollerat. Convaincu néanmoins que le premier chiffre devait être l'expression de la vérité, je procédai, par de nouvelles expériences, à la détermination de la densité de l'acide acétique, afin de voir si, par des variations peu sensibles de température, il ne se manifesterait pas de changemens notables dans la densité de ce corps : ce qui viendrait expliquer les ano-

malies que présentent les différentes densités de l'acide acétique.

Je passerai sous silence les précautions et soins que réclamèrent de pareilles expériences, et me bornerai à rapporter les résultats des pesées faites sur de l'acide acétique concentré et très pur, en me servant à cet effet d'un flacon à densité, par M. Collardeau.

Poids du flacon plein d'acide acétique liquide.	53,140
Poids du flacon plein d'acide acétique solide..	54,600
Poids du même flacon plein d'eau	50,333
Poids du flacon vide....................	7,70

La température était pour l'eau et l'acide liquide à 13° C., et pour l'acide solide 8°,5 C. En retranchant le poids du flacon du produit de chaque pesée, j'obtins pour différences des nombres qui sont entre eux, :: 1 : 1,065 pour l'acide liquide, :: 1 : 1,100 pour l'acide solide. Conséquemment, ce corps avait éprouvé une forte contraction en passant de l'état liquide à l'état solide.

Il n'était guère possible que, par expérience, on pût arriver plus près du chiffre fourni par le calcul, puisque pour prendre la densité de l'acide acétique à l'état solide, il fallait l'introduire liquide dans le flacon, l'y condenser, puis remplir, par une nouvelle quantité d'acide, l'espace devenu vide, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le flacon fût, aussi complétement que cela était possible, rempli d'acide solidifié. Si l'on tient compte en outre de la tendance qu'a l'acide acétique à se combiner à l'eau, on comprendra qu'il n'y a pas eu moyen de le manier au contact de l'air, qui est toujours plus ou moins humide, sans que sa densité n'en éprouve une diminution.

Si l'acide acétique, en passant à l'état solide, offre un

caractère opposé à celui de l'eau, en ce sens qu'au lieu de se dilater il se contracte, il présente cependant avec ce liquide, et à un haut degré, un phénomène étrange, qui est commun à un assez grand nombre de corps : celui d'éprouver des contractions ou des dilatations brusques, dans des points voisins de leur liquéfaction. Ce qui distingue, à mon avis, ces contractions et dilatations, des dilatations ordinaires des corps, c'est qu'elles se font en dehors des lois des dilatations linaires, établies par les physiciens. Or, si je ne m'abuse, il me semble que c'est dans l'étude des lois de ces dilatations brusques que l'on trouvera l'explication des observations qu'on a faites sur l'élévation ou l'abaissement de l'échelle thermométrique, au point de fusion ou de solidification de certains corps.

Des expériences, non encore terminées, m'autorisent aussi à croire que la dilatation linéaire des corps en général, ainsi que leur pouvoir réfringent, est en rapport simple avec le nombre des molécules qui constituent l'atome des chimistes, et que j'envisage, moi, comme groupe moléculaire. La chaleur latente des vapeurs me paraîtrait au contraire en relation simple avec les groupes moléculaires, et indépendante du nombre des molécules qui les constituent.

Après avoir établi, par le calcul et par expérience, le maximum de densité de l'acide acétique, et avoir fait ainsi disparaître à nos yeux l'anomalie que présentaient les densités de ses combinaisons avec l'eau, j'étais encore désireux de voir, par expérience, si en effet, comme l'avait annoncé M. Berzélius, il y avait combinaison, lorsque deux atomes d'eau s'ajoutaient à l'acide acétique le plus concentré, de manière à former l'acide $\overline{A}\ 3\ \underline{\dot{H}}$, et dont $D = 1,0791$.

Pour résoudre cette question, je devais étudier la tendance de l'acide acétique pour l'eau, celle-ci étant déjà en combinaison avec un corps qui fût analogue à l'acide acétique. Or, ce dernier ayant la forme moléculaire de certains sulfates et nitrates ; en un mot, celle de beaucoup de composés salins, il ne me restait plus qu'à étudier ce qui se passerait, lorsqu'on viendrait ajouter à une dissolution saline, de l'acide acétique le plus concentré (1). Trois cas possibles devaient être prévus :

1° Le sel en dissolution, jouant le rôle de base par rapport à l'eau, le tout devait être basique en présence de l'acide acétique, et par conséquent s'y combiner sans phénomènes apparens.

2° Le sel en dissolution, jouant au contraire le rôle d'acide, mais plus puissant que l'acide acétique, il ne devait encore rien se passer qui fût apparent.

3° Le sel en dissolution, jouant le rôle d'acide, mais moins puissant que l'acide acétique, devait évidemment être déplacé par cet acide, jouant, par rapport à l'eau, le rôle d'acide plus puissant.

Voyons si l'expérience est venue à l'appui de ces prévisions. On connaît parfaitement le rôle basique des sulfates potassique et sodique, ainsi que celui des combinaisons haloïdes du potassium et du sodium ; conséquemment ces combinaisons en dissolution dans l'eau, ne pouvaient en être déplacées par l'acide acétique.

C'est en effet ce que nous avons observé : car dans

---

(1) Rappelons ici, pour être mieux compris, que nous n'envisageons la solubilité d'un sel que comme une véritable combinaison dans laquelle le sel peut se comporter par rapport à l'eau de deux manières différentes, soit comme acide, soit comme base.

aucun cas nous n'avons pu obtenir le déplacement d'un de ces sels par ce dernier acide.

Le plus grand nombre des nitrates se dissolvent dans l'eau, en s'y comportant comme des acides; mais étant plus puissans que l'acide acétique, ils ne peuvent encore en être déplacés.

On devait admettre que les sulfates uranique, ferrique, ferreux, cobaltique, nickelique, zincique, manganeux, manganique, cuivrique, cérique, ytrique, aluminique, glucinique et magnésique, se combineraient à l'eau en jouant le rôle d'acide, puisque, comme base, on peut substituer à l'eau le sulfate potassique. Nous avons vu aussi que le biarséniate et le biphosphate calcique, ne se dissolvaient dans l'eau qu'en y jouant le rôle d'acide; si donc ces différens acides se trouvaient moins puissans que l'acide acétique, ils devaient être déplacés; et c'est en effet ce qui a eu lieu : car toutes les fois qu'on a ajouté à l'une ou à l'autre de ces dissolutions mentionnées, de l'acide acétique concentré en quantité convenable, le sel en a toujours été complétement précipité; et je dois dire qu'il est peu de séparations chimiques aussi nettes que celles-là. Si, maintenant, aux nitrates zincique, nickelique, cobaltique et uranique, qui ne sont point déplacés par l'acide acétique, on ajoute du sulfate potassique ou sodique, une double décomposition s'opère, et les oxides se trouvent précipités à l'état de sulfates.

D'après ces résultats, nous ne pouvons douter que l'acide acétique ne forme, comme l'avait pensé M. Berzélius, une combinaison avec l'eau, puisqu'il peut même enlever ce dernier corps, lorsque celui-ci se trouve engagé dans une combinaison.

C'est peut-être ici le cas de faire remarquer qu'il faut

de toute nécessité considérer la solution d'un sel dans l'eau comme une combinaison : car autrement tous les faits que je viens de signaler seraient inexplicables, et aucune théorie ne pourrait en rendre compte. On ne saurait jamais pourquoi, par exemple, le sulfate aluminique étant soluble, l'acétate l'étant également, l'acide acétique et l'acide sulfurique pouvant exister simultanément en dissolution, il y a néanmoins une circonstance où le sulfate aluminique est précipité.

J'ai de même examiné l'action de l'acide acétique sur les sels de tous genres, et j'ai étudié sur les mêmes sels l'action des acides citrique, tartrique, racémique, oxalique, etc., qui, ainsi que l'acide acétique, ont une composition moléculaire saline. J'ai pu tirer de ces expériences des conclusions intéressantes pour l'analyse chimique, que je ne puis développer dans cette lettre, mais qui feront le sujet d'une dissertation que je dois bientôt présenter à l'École de pharmacie de Strasbourg. Il y a cependant un fait que je ne crois pas devoir passer sous silence aujourd'hui, parce qu'il me semble devoir intéresser l'Académie; le voici :

Si à une dissolution de silicate potassique, avec ou sans excès de base, on ajoute de l'acétate sodique, l'acide silicique se précipite... Rien pouvait-il faire prévoir une pareille réaction ? Ce qui la rend surtout intéressante, c'est qu'à l'acétate sodique on peut substituer quelques sels formés par la soude, comme aussi au silicate potassique on peut substituer des sels qui, à des conditions de température près, présentent des particularités tout aussi bizarres que le silicate potassique.

FIN DU TOME SOIXANTE-TROISIÈME.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim	ETAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	757,62	+ 9,0		759,09	+10,0		760,07	+10,2		763,85	+ 8,0		+11,5	+ 8,5	Très nuageux.	O. N. O.
2	765,15	+ 6,0		765,29	+ 9,2		763,92	+ 8,8		761,95	+ 8,9		+ 9,2	+ 4,8	Couvert.	S. O.
3	759,80	+10,5		758,82	+12,4		757,81	+13,2		760,38	+12,7		+13,2	+ 8,0	Nuageux.	O. S. O.
4	760,30	+10,9		759,40	+12,5		758,59	+12,7		758,88	+11,4		+13,2	+10,8	Couvert.	O. S. O.
5	759,52	+11,6		759,74	+12,2		759,54	+12,8		760,02	+11,3		+12,9	+10,5	Couvert.	O. S. O.
6	761,97	+11,0		761,40	+12,3		760,48	+11,6		759,50	+ 9,8		+12,1	+10,7	Très nuageux.	O. S. O.
7	752,62	+ 8,1		752,13	+10,3		751,61	+11,8		753,71	+ 8,7		+11,9	+ 7,5	Couvert.	S. O.
8	748,85	+ 7,2		745,14	+ 9,0		743,06	+ 9,4		739,91	+ 8,2		+10,0	+ 5,3	Pluie.	S. O. fort.
9	741,51	+ 5,8		739,97	+ 7,7		737,76	+ 6,6		753,74	+ 6,5		+ 7,8	+ 5,0	Couvert.	O. S. O.
10	740,77	+ 3,9		741,74	+ 5,7		742,96	+ 3,9		744,19	+ 3,9		+ 6,5	+ 2,4	Beau ciel.	O. S. O.
11	750,82	+ 4,0		751,16	+ 6,3		750,51	+ 5,2		748,89	+ 3,2		+ 6,1	+ 3,1	Couvert.	O.
12	751,65	+ 4,7		752,97	+10,4		750,66	+11,0		748,94	+ 9,3		+11,2	+ 2,7	Couvert.	S. S. O.
13	745,95	+ 7,5		744,03	+ 9,8		743,07	+ 9,6		745,25	+ 7,4		+ 9,9	+ 5,4	Pluie.	S. S. O.
14	747,69	+ 4,0		747,83	+ 6,6		748,12	+ 6,6		749,64	+ 3,8		+ 6,9	+ 3,0	Nuageux.	S. O.
15	756,00	+ 4,6		757,20	+ 6,3		758,42	+ 6,2		760,08	+ 3,5		+ 6,5	+ 2,4	Couvert.	O. S. O.
16	753,87	+ 6,0		754,10	+ 7,9		755,68	+ 8,1		759,38	+ 4,3		+ 8,2	+ 1,6	Serein.	O. N. O.
17	763,22	+ 4,0		763,62	+ 6,7		763,52	+ 7,4		763,86	+ 6,1		+ 7,6	+ 3,4	Couvert.	O.
18	763,74	+ 6,4		763,17	+ 7,9		763,03	+ 8,1		763,31	+ 6,1		+ 8,4	+ 5,1	Couvert.	S.
19	763,70	+ 5,8		763,25	+ 7,6		762,95	+ 7,6		763,07	+ 7,6		+ 7,9	+ 3,8	Brouillard.	O.
20	764,49	+ 7,2		763,73	+ 9,0		763,20	+ 9,0		765,02	+ 7,8		+ 9,0	+ 6,5	Couvert.	O. S. O.
21	766,04	+ 7,2		765,61	+ 8,6		765,29	+ 8,9		765,99	+ 6,8		+ 9,0	+ 6,7	Couvert.	O.
22	766,59	+ 6,3		765,94	+ 6,9		765,24	+ 6,8		762,56	+ 6,4		+ 7,0	+ 5,8	Brouillard.	N. N. O.
23	751,70	+ 7,3		749,70	+ 5,7		748,85	+ 3,8		746,06	+ 2,6		+ 7,3	+ 1,3	Pluie.	N.
24	743,89	+ 0,6		744,03	+ 0,3		744,33	— 0,3		743,91	— 0,5		+ 1,3	— 1,7	Couvert.	N. N. E.
25	744,25	— 3,8		742,88	— 4,0		742,55	— 4,2		741,33	— 4,2		— 3,3	— 4,4	Neige.	N. N. E. fort.
26	740,69	— 5,2		740,72	— 4,9		740,87	— 5,2		742,91	— 5,8		— 4,9	— 5,8	Neige.	N. E.
27	744,28	— 5,9		745,29	— 5,4		746,19	— 5,2		748,74	— 7,8		— 5,9	— 9,0	Vapeurs.	E. N. E.
28	751,68	— 5,1		751,76	— 5,2		752,10	— 4,5		752,32	— 4,4		— 3,7	— 9,8	Neige.	N.
29	755,87	— 5,8		755,70	— 5,2		755,63	— 5,3		756,83	— 5,5		— 5,2	— 7,0	Couvert.	N. N. O.
30	757,06	— 6,0		756,79	— 5,2		757,08	— 5,3		758,88	— 5,6		— 5,2	— 6,2	Couvert.	N, N. O.
	761,86	— 5,0		761,85	— 3,1		762,22	— 3,0		764,48	— 2,9		— 2,7	— 9,3	Couvert.	N.
1	754,79	+ 8,4		754,27	+10,1		753,61	+10,1		753,62	+ 8,9		+10,8	+ 7,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie, en cent.
2	756,12	+ 5,4		755,94	+ 7,8		755,97	+ 7,9		756,74	+ 5,9		+ 8,1	+ 3,7	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 5,820
3	753,05	— 1,4		752,75	— 1,0		752,76	— 1,2		753,01	— 1,9		— 0,6	— 3,6	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse 5,288
	754,61	+ 4,0		754,27	+ 5,4		754,07	+ 5,4		754,41	+ 4,1		+ 5,9	+ 2,3	Moyenne du mois + 4,1.	

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE.

